UNIVERSITÉ RENÉ DESCARTES DE PARIS

UNITE D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE DE BIOLOGIE HUMAINE ET EXPERIMENTALE

Année 1972-1973 Série E - N° 276

THÈSE

présentée

A L'UNITÉ D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE DE BIOLOGIE HUMAINE ET EXPÉRIMENTALE DE L'UNIVERSITÉ RENÉ-DESCARTES DE PARIS

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR EN PHARMACIE

(DIPLÔME D'ETAT)

PAR

Danièle BARTHÈS - FOUILLOUD-BUYAT

Maître-Assistant à l'Université R.-Descartes

Lauréate de la Faculté

Titre de la Thèse :

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'ACTION DU DIFLUORODICHLOROMETHANE SUR DIVERS COMPOSES MINERAUX APPLICATIONS ANALYTIQUES

Soutenue le 13 juin 1973

JURY : MM. R. BOURDON, Président

M. CHAIGNEAU, Examinateur

J. YONGER, Examinateur

P. MALANGEAU, Invité

UNIVERSITÉ RENÉ DESCARTES DE PARIS

UNITE D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE DE BIOLOGIE HUMAINE ET EXPERIMENTALE

Année 1972-1973 Série E - N° 276

THÈSE

présentée

A L'UNITÉ D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE DE BIOLOGIE HUMAINE ET EXPÉRIMENTALE DE L'UNIVERSITÉ RENÉ-DESCARTES DE PARIS

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR EN PHARMACIE

(DIPLÔME D'ETAT)

PAR

Danièle BARTHÈS - FOUILLOUD-BUYAT

Maître-Assistant à l'Université R.-Descartes

Lauréate de la Faculté

Titre de la Thèse :

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'ACTION DU DIFLUORODICHLOROMETHANE SUR DIVERS COMPOSES MINERAUX

APPLICATIONS ANALYTIQUES

Soutenue le 13 juin 1973

JURY : MM. R. BOURDON, Président

M. CHAIGNEAU, Examinateur

J. YONGER, Examinateur

P. MALANGEAU, Invité

UNIV.
LEIDEN
BIBL

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'ACTION DU DIFLUORODICHLOROMETHANE SUR DIVERS COMPOSES MINERAUX

APPLICATIONS ANALYTIQUES

Á Monsieur le Professeur P. MALANGEAU,

Doyen Honoraire de la Faculté de Pharmacie de Paris,
Membre de l'Académie de Pharmacie,

Qui nous a fait le grand honneur de s'intéresser constamment à notre travail,

Qu'il soit assuré de notre profond respect et trouve, ici, l'expression de notre vive reconnaissance.

A Monsieur le Professeur R. BOURDON,

Professeur à l'Université René Descartes de Paris,
Pharmacien Chef des Hôpitaux de Paris,

Qui a bien voulu accepter de juger ce travail et de présider notre Jury de Thèse,

En témoignage de notre sincère gratitude, pour la bienveillance qu'il nous a toujours manifestée.

A Monsieur M. CHAIGNEAU,

Directeur du Service d'Analyse des Gaz du C.N.R.S.,
Membre de l'Académie de Pharmacie,

Qui nous a accueillie dans son laboratoire et qui a guidé notre travail,

Qu'il veuille bien voir, dans l'expression de nos remerciements, le témoignage de notre profonde gratitude.

A Monsieur le Professeur J. YONGER,

Maître de Conférences agrégé à l'Université René Descarte de Paris,
Pharmacien Chef des Hôpitaux de Paris,

Qui nous a initiée à la Chimie Analytique et a bien voulu accepter de juger ce travail,

Qu'il soit assuré de notre sincère reconnaissance et de notre fidèle attachement.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548009_0007

A Monsieur le Professeur M. HAMON,

Maître de Conférences agrégé à l'Université de PARIS XI

Pharmacien Chef des Hôpitaux de Paris,

Qui nous a toujours réservé un accueil chaleureux et prodigué ses encouragements.

En témoignage de notre profonde gratitude.

Nous tenons également à adresser nos vifs remerciements à tous ceux qui, de près ou de loin, nous ont aidée à la réalisation de ce travail :

- les Collaborateurs du Service d'Analyse des Gaz du Centre National de la Recherche Scientifique et, tout particulièrement, Madame SANTARROMANA.

- les Maîtres-Assistants et les Assistants de Chimie Analytique,

Qu'ils soient assurés de notre amicale reconnaissance.

A mon mari

A mes enfants

A mes parents

A mes beaux-parents.

I N T R O D U C T I O N

HISTORIQUE

L'histoire des composés fluorés s'étend sur environ 200 ans, mais ce n'est que vers la fin du XIXème siècle que MOISSAN (1) parvint à isoler le fluor et tenta ensuite, mais sans grand succès, de préparer des composés organiques fluorés par fluoruration directe.

En 1930, les travaux de MIDGLEY et HENNE (2) conduisirent à l'utilisation comme réfrigérants, des chlorofluorures appelés Fréons. La fabrication et la mise en vente de ces dérivés fluorés des alcanes furent alors entreprises sous des noms différents*, en adoptant cependant la même nomenclature ; chaque composé est désigné par un nombre dans lequel :

- le chiffre des unités indique le nombre d'atomes de fluor contenus dans la molécule ;
- celui des dizaines représente le nombre d'atomes d'hydrogène plus un ;
- celui des centaines correspond au nombre d'atomes de carbone moins un.

Dans la série du méthane, ce chiffre est égal à zéro et

....

*Forane. N.D. UGINE-KUHLMANN.
*Frigène.N.D. PECHINEY - SAINT-GOBAIN.

n'est pas repris dans la nomenclature (3).

Ainsi, le tétrafluorodichloréthane $CClF_2$-$CClF_2$ est dit Fréon 114 et le monofluorodichlorométhane $CHCl_2F$: Fréon 21.

Les expériences faites par MIDGLEY et HENNE mirent en évidence le fait que le remplacement des atomes d'hydrogène par des atomes de chlore et de fluor, confère aux différents dérivés du méthane ou de l'éthane les propriétés requises pour une réfrigération idéale (4). En effet, la substitution de l'hydrogène par le fluor augmente la stabilité, tandis que le point d'ébullition, l'inflammabilité et la toxicité décroissent. D'autre part, si, le nombre d'atomes de fluor restant fixe, l'hydrogène est substitué par un autre halogène tel que le chlore, on observe un léger accroissement de la stabilité et de la toxicité, et l'élévation du point d'ébullition, tandis que l'inflammabilité diminue.

Cependant, la sélection de ces dérivés polyhalogénés comme réfrigérants, se fait en tenant compte non seulement de ces facteurs, mais aussi du poids moléculaire, de la pression, de la densité et de la température de compression. Il faut aussi prendre en considération les données thermodynamiques du produit, comme la variation de sa tension de vapeur en fonction de la température et sa capacité calorifique.

Le difluorodichlorométhane, objet de notre étude, est le plus employé de tous ces agents puisqu'il représente près de la moitié de la production.

Il fut lancé en 1931 sous le nom de " Fréon 12 " par le Département Chimique de DUPONT DE NEMOURS et GENERAL MOTORS.

....

Ses constantes physiques sont rassemblées dans le Tableau I.

Formule chimique	CF_2Cl_2
Poids moléculaire	120,93
Point d'ébullition	- 29,80 °C
Point de fusion	-158 °C
Densité par rapport à l'eau	D_4^{20} = 1,326
Indice de réfraction du liquide pris à 20° C.	1,285
Température critique	112 °C
Pression critique	40,6 atm.
Volume critique	1,792 ml/g
Pouvoir réfrigérant	29,52 Kcal/kg

TABLEAU I

Principales constantes physiques du difluorodichlorométhane.

C'est un gaz incolore, inodore sous une concentration inférieure à 20 %, et ne provoquant pas d'irritation. De plus, il est ininflammable, non corrosif, et sa toxicité est très faible. Fluide frigorigène, il est très employé dans l'industrie de la réfrigération et de l'air conditionné. C'est aussi un excellent propulseur d'aérosols, et les vingt dernières années ont vu l'extension de son utilisation dans les laques pour cheveux, les bombes insecticides, les déodorants et certains médicaments. Notons aussi quelques applications mineures dans les extincteurs et comme agent gonflant dans la fabrication des

....

mousses de polyuréthane et de chlorure de polyvinyle qui sont de très bons isolants thermiques. Il peut enfin être utilisé comme diluant, pour l'oxyde d'éthylène par exemple (5).

Alors que de nombreuses études ont été faites sur ses applications techniques (6), et ses propriétés physiques (7), (8), plus rares ont été celles effectuées sur son comportement chimique.

Dans des travaux réalisés en 1931, RUFF et KEIN (9) font agir le difluorodichlorométhane sur divers éléments métalliques, tels que le baryum, le magnésium et le molybdène ; la température est portée le plus souvent au " rouge sombre " (?), mais ces expériences ne donnent lieu qu'à une observation visuelle de la réaction dans le cas d'inflammation ou de lueur ; la phase solide est examinée pour évaluer l'importance de la fixation du chlore et du fluor, sans qu'il y ait analyse des composés gazeux éventuellement formés.

En 1938, HENNE (10) conclut à l'inactivité de ce gaz vis-à-vis du sodium en fusion, tandis que HARTMANN (11), en 1948, considérant son fort pouvoir extincteur sur le pétrole enflammé, pense pouvoir l'utiliser pour éteindre les feux dus aux poussières de magnésium, dont l'inflammabilité dans l'air est bien connue ; mais la dispersion de cette poudre en atmosphère de difluorodichlorométhane occasionne, au contraire, de violentes explosions en présence d'une étincelle électrique. Une réaction du même type , quoique moins brutale, est donnée par la poudre d'aluminium (12). L'inflammation de ces poussières métalliques se produit quand le gaz se trouve au contact d'une plaque portée à une température au moins égale à 410° C dans le

....

cas du magnésium et à 580° C dans celui de l'aluminium, alors que dans l'air il faut atteindre 490° C pour que le magnésium prenne feu. Dans certaines conditions, le gaz chlorofluoré, considéré comme extincteur, augmente donc les risques d'explosion.

Dans ces expériences, des fluorures et chlorures métalliques sont formés, ainsi que du carbure dans le cas de l'aluminium.

D'autre part, SPAUSCHUS et DODERER rapportent qu'à 175° C le "Fréon" 12 réagit avec une huile minérale raffinée en produisant du difluoromonochlorométhane $CHClF_2$ et un résidu carbonaté. Sans pouvoir expliquer la nature exacte de cette réaction, ils remarquent qu'elle est influencée par la présence de fer ou d'autres métaux (13).

Enfin, ROBERTS signale une adsorption du gaz sur une pellicule de fer portée à 350° C, tandis qu'apparaît dans la phase gazeuse du monoxyde de carbone (14).

Mais les réactions connues les plus intéressantes concernent les oxydes de thorium et d'uranium qui, grâce à l'action fluorurante et réductrice du difluorodichlorométhane, donnent lieu respectivement à la formation de tétrafluorure de thorium, ThF_4 (15) et de tétrafluorure d'uranium, UF_4 (16), très utilisés dans l'énergie atomique, les réactions sont les suivantes.:

$$ThO_2 + 2\,CF_2Cl_2 \rightleftharpoons ThF_4 + CO + COCl_2 + Cl_2$$

et $$UO_3 + 2\,CF_2Cl_2 \rightleftharpoons UF_4 + CO_2 + COCl_2 + Cl_2$$

Les températures s'échelonnent entre 450° C et 650° C et, dans le cas de l'uranium, le dioxyde UO_2 (17), le trioxyde UO_3 (18) ou l'oxyde salin U_3O_8 (19) peuvent être utilisés :

$$U_3O_8 + 6\,CF_2Cl_2 \rightleftharpoons 3\,UF_4 + 2\,Cl_2 + 4\,COCl_2 + 2\,CO_2.$$

....

La formation du chlorure est évitée en introduisant un excès de "Fréon" 12 au début de la réaction (20), mais il y a alors apparition de chlore et de chlorure de carbonyle. De même, la fin de la réaction doit être conduite dans une atmosphère de difluorodichlorométhane pur, pour convertir l'oxyfluorure UO_2F_2 éventuellement formé, en UF_4 (21).

De plus, WEBB et YOUNG (22) effectuent des essais sur l'oxyde de tungstène et l'action du gaz fluochloré conduit alors à un mélange de $WOCl_4$, WOF_4, WCl_6 et WF_6, ce qui prouve qu'il peut être considéré non seulement comme fluorurant, mais aussi comme chlorurant.

Enfin, en 1969, les Allemands PAUSEWANG et RUDORFF (23) étudient la possibilité de former des halogénures en faisant réagir le gaz sur divers oxydes métalliques ; les températures d'expérience s'étagent entre 400° C et 800° C et les analyses portent essentiellement sur les produits solides formés.

EN DEDUCTION,

Cette action fluorurante et chlorurante du "Fréon" 12 vis-à-vis des oxydes d'uranium, de thorium et de tungstène, nous a amené à effectuer une étude approfondie du comportement chimique de ce gaz en présence de certains composés métalliques, en nous préoccupant surtout de l'évolution de la phase gazeuse. Dans un premier stade, nous avons eu recours à une méthode dite dynamique, en procédant à un balayage du gaz sur la poudre métallique.

Les résultats obtenus n'ayant pas été satisfaisants, nous nous sommes alors orientée vers une méthode dite statique, permettant le contact prolongé des deux phases gazeuse et solide.

Les analyses effectuées après ces réactions, nous ont conduit à envisager le dosage du difluorodichlorométhane à partir de l'un de ses éléments constitutifs.

Ière PARTIE

ETUDE QUALITATIVE

C H A P I T R E I

METHODE DYNAMIQUE

Cette méthode nous a permis l'étude succincte des possibilités de réaction du difluorodichlorométhane sur divers halogénures choisis en fonction de leur chaleur de formation et de leur point de fusion.

Dans les toutes premières expériences, elle a été appliquée à des fluorures et chlorures

- de zinc ZnF_2 , $ZnCl_2$.
- d'aluminium AlF_3 , $AlCl_3$.
- de plomb PbF_2 , $PbCl_2$.
- de bismuth BiF_3 , $BiCl_3$.

et d'antimoine SbF_3 , $SbCl_3$.

PRINCIPE DE LA METHODE.

Par contact du "Fréon" 12 sur un fluorure ou chlorure métallique, nous avons tenté d'obtenir un échange d'halogènes entre phase gazeuse et solide, par élévation de la température.

Une nacelle en quartz contenant l'halogénure est introduite dans un tube en verre borosilicaté traversé par

....

un courant continu de difluorodichlorométhane (fig. 1).

A l'aide d'un bec bunsen, elle est chauffée aux environs de 350° C, température permettant la fusion des chlorures, à l'exclusion de celle des fluorures.

Un barboteur de type Durand, placé en fin de circuit, permet d'observer le débit du gaz réglé par une vanne située sur la bouteille de "Fréon" 12. L'expérience terminée, le gaz n'est pas recueilli et seul le produit solide est identifié.

Hormis l'essai avec le fluorure de bismuth qui permet la formation du chlorure, $BiCl_3$, retrouvé dans la phase solide, nous ne décelons aucune réaction dans le cas des fluorures.

Par contre, les chlorures, dont la formation bien qu'exo-thermique demande une énergie plus faible, sont plus réactifs. Ainsi, l'action du difluorodichlorométhane sur $ZnCl_2$, $AlCl_3$ et $PbCl_2$ donne naissance à des fluorures métalliques et nous remarquons l'attaque du verre dans le cas du $SbCl_3$, cela étant dû sans doute au trifluorure formé.

D'autres expériences sont alors effectuées, après légère modification de l'appareillage : deux robinets sont intercalés de part et d'autre du tube en verre contenant la nacelle ; ils permettent de retenir la phase gazeuse qui peut ensuite être recueillie et analysée au spectromètre de masse ; les résultats sont rassemblés dans le Tableau II.

....

	Point de fusion : °C.	Chaleur de formation K cal.mole^{-1}	Recherche des chlorures	Recherche des fluorures	Composition de la phase gazeuse
$ZnCl_2$	262	- 99,40		+ +	$CF_2Cl_2 + H_2 + CCl_4$
$AlCl_3$	se sublime	- 166,2		+ +	$CF_2Cl_2 + CCl_4$
$PbCl_2$	495	- 85,85		+	$CF_2Cl_2 + CCl_4$
$BiCl_3$	230	- 90,6		-	CF_2Cl_2
$SbCl_3$	73	- 91,34		- Attaque du verre	$CF_2Cl_2 + CCl_4$
ZnF_2	734,872	- 187,9	-		CF_2Cl_2
AlF_3	1.000	- 311	-		CF_2Cl_2
PbF_2	855	- 158,5	-		CF_2Cl_2
BiF_3	725	- 211	+		$CF_2Cl_2 + H_2 + CCl_4$
SbF_3	290	- 217,2	-	Attaque du verre	CF_2Cl_2

TABLEAU II

METHODE DYNAMIQUE : Comparaison des résultats avec les données thermodynamiques.

Les spectrogrammes montrent que lors des essais avec les chlorures, le "Fréon" 12 se retrouve accompagné du fragment $/\overline{CCl_3}7^+$ (m/e 117. 119. 121. 123).

Il y a donc formation de tétrachlorométhane à l'état de traces, selon la réaction suivante confirmée par de précédents travaux (24):

$$3\ CF_2Cl_2 + 2\ AlCl_3 \longrightarrow 3\ CCl_4 + 2\ AlF_3.$$

Ces premières expériences faisant état de l'existence - bien que peu visible - d'une réaction entre le gaz fluochloré et les composés métalliques, nous ont amené à envisager la possibilité d'un échange entre la phase gazeuse et un solide. Les conditions opératoires décrites ci-dessus, ne peuvent donner qu'une approximation, car le contact qui s'établit entre les deux phases est bref, et les conditions de chauffage difficilement reproductibles, entraînent des points de surchauffe.

Cette façon de procéder étant abandonnée, nous nous orientons vers une méthode statique, ayant le double avantage d'une part de permettre des conditions opératoires constantes; d'autre part, de recueillir en fin de réaction, tout à la fois le résidu solide et la phase gazeuse.

....

CHAPITRE II

METHODE STATIQUE

I. DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE -

Nous avons cherché à nous placer dans des conditions aussi constantes que possible.

Une ampoule renfermant le composé minéral solide et le difluorodichlorométhane est scellée , puis portée à la température désirée.

Le remplissage s'effectue facilement, l'appareillage comportant les parties suivantes (fig. 1) :

- une bombe munie d'une vanne* permettant de régler avec précision le débit du gaz ;
- une vessie en caoutchouc ;
- une ampoule en verre borosilicaté, dont les deux extrémités ont été effilées pour permettre de les sceller plus aisément ;
- un flacon barboteur, type Durand.

Le corps pulvérulent est placé dans la partie renflée de l'ampoule ; un balayage par le "Fréon" 12 est réalisé pendant environ une demi-heure, puis le système est scellé à l'aide d'un chalumeau oxhydrique et l'ampoule est introduite dans un four électrique.

....

*Marque Prestovanne.

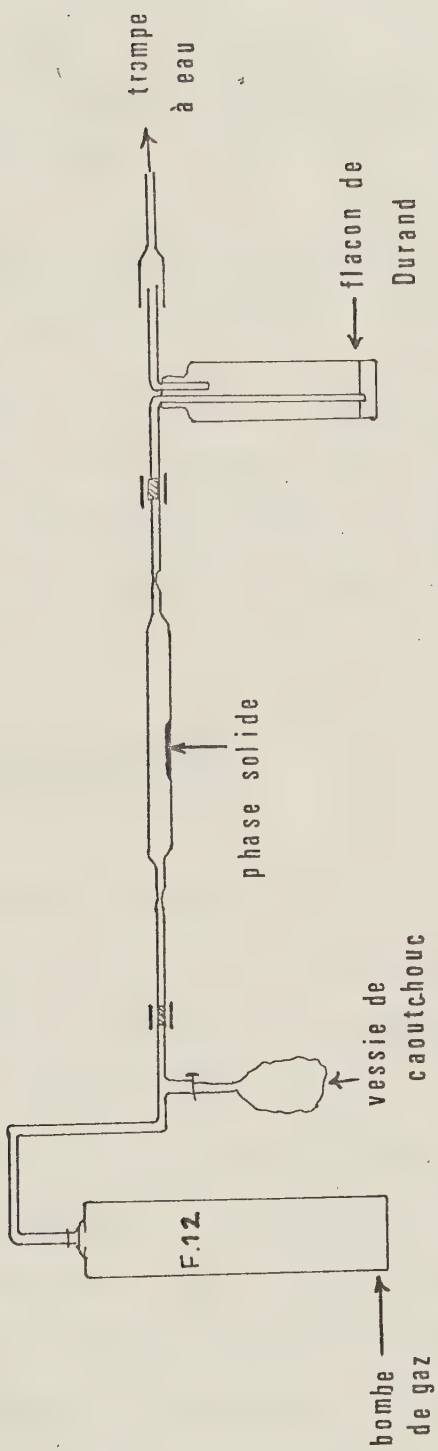

trompe
à eau
flacon de
Durand
phase solide
vessie de
caoutchouc
F.12
bombe
de gaz

Figure : 1

II. RAPPORT SOLIDE - GAZ -

La quantité de poudre minérale doit être suffisante pour que tout le gaz contenu dans l' ampoule puisse réagir. Ainsi, dans le cas de l'oxyde de calcium, la réaction théorique est :

$$C F_2 Cl_2 + 2 Ca O \longrightarrow CO_2 + Ca F_2 + Ca Cl_2$$
(121) (56 x 2 = 112)

Les ampoules ayant un volume sensiblement constant de l'ordre de 22 ml, la masse de gaz mise en jeu est toujours d'environ 121 mg. La stoechiométrie exige deux molécules d'oxyde de calcium, soit un minimum de 112 mg ; en réalité, pour assurer un excès suffisant, nous en avons introduit 200 mg, soit environ le double de la quantité nécessaire.

III. CONDITIONS D'EXPERIMENTATION -

A) TEMPERATURE :

Elle a une importance capitale et, pour déterminer la température optimale, il nous a fallu procéder à de nombreux essais. Les expériences, finalement, se font le plus souvent à 500° C, condition la plus favorable aux réactions, mais elles peuvent parfois être effectuées dès 250° C ou à une température intermédiaire.

Nous avons cependant pris soin de ne jamais dépasser cette limite, certains auteurs situant la décomposition du difluorodichlorométhane aux alentours de 530° C. Les travaux de NORTON (25) montrent qu'à cette température sa décomposition thermique s'effectue à raison de 1 pour cent par heure,

....

l'oxyde de fer, Fe_2O_3, pouvant d'ailleurs jouer le rôle de catalyseur. En fait, les essais que nous avons effectués par chauffage du gaz à 550° C pendant 2 heures, ne nous ont révélé aucun changement notable de la composition de la phase gazeuse.

Le chauffage est réalisé dans un four électrique, en terre réfractaire, fabriqué au laboratoire et comportant un enroulement régulier de fil de nichrome R.N. C/3. La régularité du chauffage est vérifiée à l'aide d'un couple thermoélectrique en platine - platine rhodié à 10 %.

B) TEMPS DE CHAUFFAGE :

Le contact entre les phases solide et gazeuse doit être suffisamment prolongé pour permettre à la réaction de s'accomplir, aussi le chauffage est-il maintenu soit pendant une demi-heure, soit, le plus souvent, pendant deux heures ; ce laps de temps semblant nécessaire pour que la réaction soit achevée.

IV. OUVERTURE DES AMPOULES -

A) Elle se fait sur une cuve de mercure. L'ampoule, refroidie, est maintenue verticalement et l'extrémité plongeant dans la cuve est cassée ; la phase gazeuse est alors transvasée dans une éprouvette au préalable remplie de mercure et le résidu est mis dans un cristallisoir pour y être examiné ultérieurement.

Une telle manipulation ne peut évidemment être utilisée que pour une analyse qualitative et c'est un dispositif différent qui est employé si l'on veut pratiquer un dosage sur la phase gazeuse ou le solide.

....

B) Dans ce cas-là, une des pointes de l'ampoule est effilée au maximum et, après chauffage, l'ouverture se fait sous vide : à cette fin, l'ampoule est introduite dans un tube relié à une trompe à vide par un robinet, en ayant soin que la pointe effilée soit engagée dans la lumière de ce dernier (fig. 2), l'autre pointe étant protégée du contact du fond du tube par un petit caoutchouc amortisseur. Après avoir fait le vide dans l'appareil, nous effectuons une rotation du robinet qui brise alors l'extrémité de l'ampoule, et les gaz sont recueillis dans une éprouvette à l'aide de la trompe à chute de mercure qui a servi à faire le vide.

Dispositif utilisé pour faire le vide :

Tout d'abord, un vide primaire est réalisé à l'aide d'une trompe à eau de type WURTZ ou mieux, d'une trompe rotative à palette qui abaisse la pression à l'intérieur de l'appareil à 1 mm de mercure. Le circuit est ensuite branché sur une pompe à vide poussé, dite trompe de Sprengel, constituée par une trompe à chute de mercure, avec remontée automatique de ce dernier jusqu'à obtention d'un vide correspondant à la tension de vapeur de ce métal à la température ordinaire, soit une pression de l'ordre de 0,01 mm de mercure (fig. 3).

D'une construction simple, cet appareil permet de recueillir les gaz extraits ; le vide est contrôlé par la mesure de la pression résiduelle au moyen d'un petit manomètre différentiel à mercure, constitué par un tube en U dont une branche est fermée et l'autre en communication avec la canalisation de l'appareil.

....

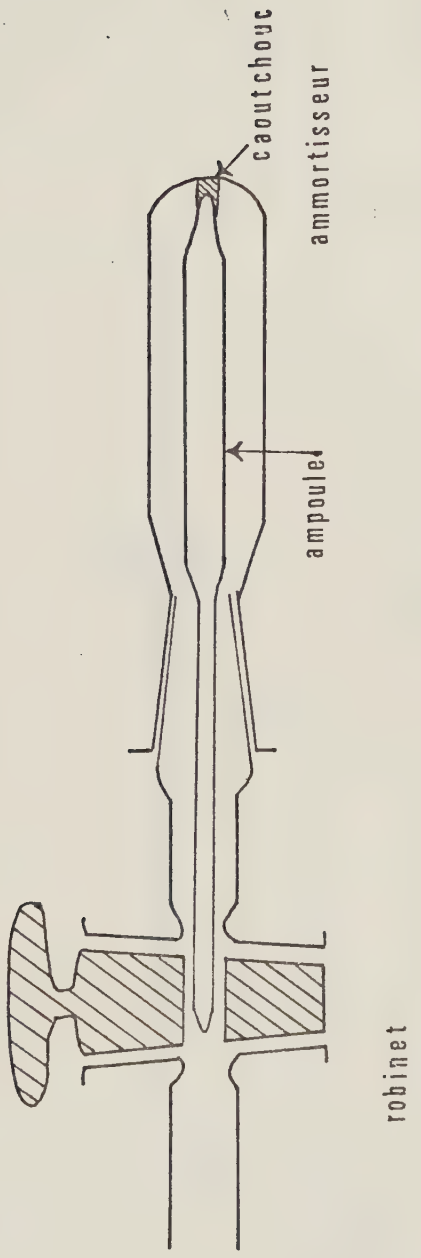


Figure 2

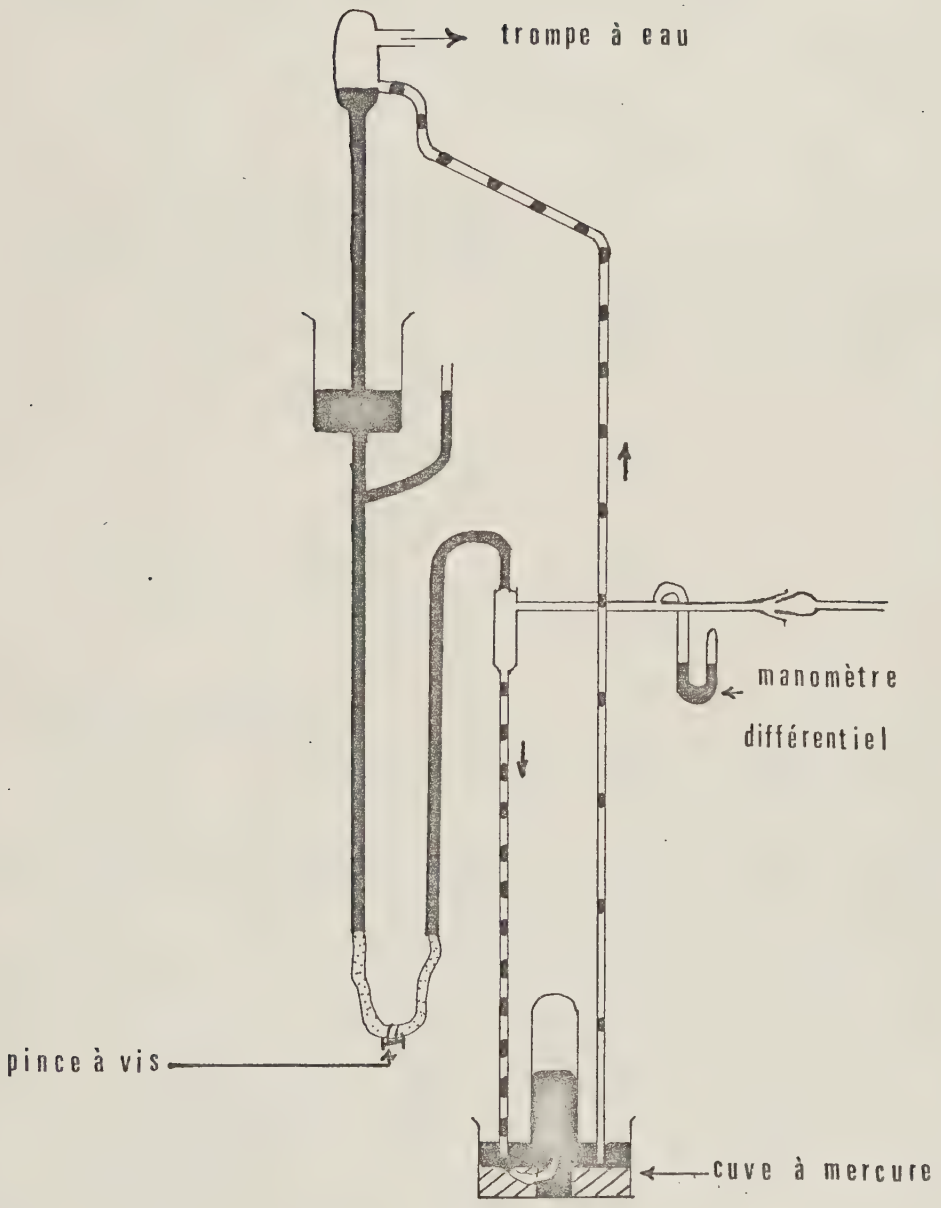

trompe à eau
manomètre
différentiel
pince à vis
cuve à mercure

Figure 3

CHAPITRE III

METHODES ANALYTIQUES

I. EXAMEN DE LA PHASE SOLIDE -

Nous y recherchons la combinaison des trois éléments constitutifs du "Fréon 12":

Carbone

Fluor

et Chlore.

A) DERIVES CARBONES :

Il s'agit de carbures ou de carbone libre.

1) A propos du carbone libre, deux cas sont à considérer :

a) lorsque les fluorure et chlorure formés, ainsi que le métal en excès, ont pu être entièrement solubilisés, nous nous limitons alors à chauffer le résidu à 500° C, ce qui provoque sa volatilisation ;

b) lorsque la dissolution des halogénures est incomplète, il faut alors réaliser une décomposition de la poudre en présence d'un oxydant tel l'oxyde cuivrique. Le carbone s'unit alors à l'oxygène pour

....

former l'anhydride carbonique caractérisé dans l'eau de chaux qui se trouble par la formation de carbonate de calcium, tandis que le contenu du tube devient miroitant par suite du cuivre réduit.

2) Toutefois, le carbone peut être engagé sous forme de carbure, notamment en présence d'aluminium. Sa mise en évidence se fait alors par dégagement de méthane au contact de l'eau selon la réaction :

$$C_3Al_4 + 6\ H_2O \longrightarrow 3\ CH_4 + 2\ O_3Al_2$$

Cette opération s'effectue sur la cuve à mercure : dans un tube contenant le produit pulvérulent, on ajoute une goutte d'eau et le dégagement gazeux est recueilli et analysé.

B) DERIVES DU FLUOR :

Ils se trouvent engagés à l'état de fluorure ou d'oxyfluorure et, exceptionnellement dans le cas du plomb, sous forme de fluochlorure ; Pb F Cl est un composé incolore, assez peu soluble dans l'eau, que nous avons caractérisé par son point de fusion égal à 601° C, et, après fusion alcaline, par la mise en évidence de ses éléments.

Les fluorures :

Leur recherche s'effectue de façon différente selon leur solubilité dans l'eau et les acides.

....

1) Dans le cas de fluorures solubles, nous utilisons l'hydrosol de laque rouge de zirconium donné par les sels de zirconium avec l'alizarine S qui disparaît en présence d'ions fluorures, par suite de la formation d'un complexe très stable $Zr\ F_6^{--}$ (26).

Nous utilisons :

- une solution de nitrate de zirconium à 0,05 g dans 50 ml de HCl 12 N ou, selon le cas, une solution de chlorure de ce même corps dans HNO_3.
- 0,05 g d'alizarine S solubilisée dans 50 ml d'eau distillée.

Une goutte de chacun de ces deux réactifs donne une coloration rouge qui vire au jaune par addition d'une trace d'un fluorure soluble. Cette méthode est sûre et permet de détecter de très faibles quantités puisque sa limite de sensibilité est de 10^{-4} par litre. Elle nécessite cependant la mise en solution préalable du fluorure, ce qui n'est pas toujours possible.

2) Dans le cas de fluorure insoluble, nous employons une réaction mettant à profit le pouvoir corrosif de l'acide fluorhydrique qui, dans un premier temps, attaque la silice par formation d'acide fluosilicique $H_2Si\ F_6$.

$$Si\ O_2 + 6\ H\ F \longrightarrow H_2\ Si\ F_6 + 2\ H_2O.$$

En milieu déshydratant (ici l'acide sulfurique concentré), il y a dégagement de tétrafluorosilane

$$4\ H\ F + Si\ O_2 \longrightarrow Si\ F_4 \nearrow + 2 H_2O.$$

- La technique en est la suivante : après avoir éliminé les chlorures solubles en milieu nitrique, le résidu

....

est recueilli et séché à l'étuve ; le produit est alors mélangé au mortier avec de la silice, et la poudre ainsi obtenue est introduite dans un creuset en platine ou en plomb, avec addition de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. L'ensemble est recouvert par une lamelle de verre portant une goutte d'eau sur sa partie inférieure ; le creuset est légèrement tiédi pour accélérer la réaction et, après un quart d'heure, la lamelle se trouve gravée en présence de l'ion fluorure.

C) DERIVES DU CHLORE :

Ils se trouvent engagés sous les mêmes états que ceux du fluor, à savoir :

chlorures,
oxychlorures
et fluochlorures.

1) Les chlorures :

Leur mise en solution est généralement aisée et une recherche préliminaire est alors effectuée par addition de nitrate d'argent en milieu nitrique. La présence d'un précipité blanc floconneux, disparaissant par addition d'ammoniaque diluée, conduit à effectuer une recherche plus spécifique à l'aide d'une solution d'acétate d'aniline et d'orthotoluidine, dite Réactif de Villiers.

2) Les oxychlorures :

Leur identification n'est pas toujours aisée puisqu'ils donnent, ainsi que les chlorures, les réactions décrites ci-dessus.

Dans certains cas, l'examen au microscope facilite leur

....

caractérisation.

- ainsi, l'oxychlorure de tungstène $WO\,Cl_4$, se présente sous forme de tablettes rougeâtres dégageant par chauffage une vapeur rouge ;
- l'oxychlorure de vanadium, $VO\,Cl_3$, liquide mobile jaune clair, se trouve réparti en gouttelettes le long de la paroi de l'ampoule.

Des réactions particulières sont aussi mises à profit :

- c'est le cas pour l'oxychlorure de molybdène, $MoO_2\,Cl_2$ blanc, qui se sublime aisément en donnant des tablettes minces et qui, chauffé, noircit au contact de vapeurs d'ammoniac.

Enfin, leur séparation des chlorures se fait en utilisant d'éventuelles différences de solubilité :

le tétrachlorure de thorium, $ThCl_4$, est soluble dans l'alcool, alors que l'oxychlorure, $ThOCl_2$, ne l'est pas.

....

II. EXAMEN DE LA PHASE GAZEUSE -

Celle-ci a été analysée de trois façons différentes :

- par absorption sélective sur la cuve à mercure ;
- par spectrométrie de masse ;
- et par chromatographie en phase gazeuse.

A) ANALYSE SUR LA CUVE A MERCURE :

Cette méthode d'analyse par absorption et volumétrie s'est révélée très intéressante par sa généralité, sa simplicité et sa précision (27).

L'absorption de certains composés ou groupes de composés permet, non seulement de les doser avec une grande précision, mais aussi d'entraîner des enrichissements notables quant aux composants qui n'existent qu'à l'état de traces, par élimination d'autres moins significatifs.

Ainsi, les dérivés siliciés, qui résultent d'une réaction secondaire des composés fluorés avec les parois borosilicatées des ampoules, peuvent être éliminés, ainsi que l'acide chlorhydrique éventuellement formé lorsque la poudre minérale renferme des traces de vapeur d'eau.

Cette méthode nous offre, en outre, la possibilité de connaître la teneur exacte des composants les plus fréquents de la phase gazeuse terminale, à savoir : l'anhydride carbonique, l'oxyde de carbone et l'oxygène libre, et aussi de déceler à l'aide de papiers réactifs, la présence de chlorure de carbonyle.

Un volume de gaz, variable selon la teneur du constituant que nous voulons absorber, est introduit dans un tube

....

rempli de mercure et contenant 0,1 ml de réactif liquide. Après agitation énergique et une attente de quelques minutes, le gaz résiduel est séparé du réactif par transvasement dans un tube gradué et son volume est mesuré.

Nous réalisons ainsi les absorptions suivantes :

- les composés siliciés et les gaz acides halogénés, par une goutte d'eau. Ainsi, le tétrafluorosilane, SiF_4 , est facilement absorbé par l'eau, qui le décompose avec formation d'acide hydrofluosilicique selon les deux réactions suivantes (28) :

  (1) $Si\ F_4 + (x + 2)\ H_2O \longrightarrow SiO_2, xH_2O + 4\ HF$

  (2) $2\ SiF_4 + 4\ HF \longrightarrow 2\ Si\ F_6\ H_2$.

  dont le résultante est :

  $$3\ SiF_4 + (x + 2)\ H_2O \longrightarrow SiO_2, x\ H_2O + 2\ SiF_6H_2.$$

  (Notons que l'anhydride carbonique n'est que très faiblement soluble dans l'eau : pour une prise d'essai de 5 ml, l'absorption équivaut à 0,01 ml - ce qui représente une erreur négligeable de 1 pour 500).

- l'anhydride carbonique par une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium à 40 %.

- l'oxygène par le pyrogallate de potassium en milieu alcalin ; ce réactif est préparé à partir d'une solution aqueuse à 30 % de pyrogallol à laquelle l'hydroxyde de K n'est ajouté qu'au moment de l'emploi ; ceci afin d'éviter tout risque d'une formation éventuelle d'oxyde de carbone.

....

- l'oxyde de carbone par le réactif de Lebeau et Bedel (29), suspension de 5 g d'oxyde cuivreux et de 10 g de β-naphtol dans de l'acide sulfurique à 95 %. Conservé en flacons bien bouchés, ce réactif se montre très actif, mais l'absorption du gaz est lente ; elle est toutefois facilitée par l'agitation.

Il s'est avéré quelquefois nécessaire de rechercher la présence d'hydrocarbures éthyléniques, en utilisant le réactif sulfovanadique de Lebeau et Damiens (30), qui résulte de l'addition d'un gramme d'anhydride vanadique et de 100 g d'acide sulfurique concentré (D = 1,83). L'absorption de l'éthylène étant précédée d'une réduction du réactif par le mercure, la solution sulfo-vanadique passe du rouge au vert.

- Enfin, la présence du chlorure de carbonyle est détectée par un papier imprégné du réactif de Suchier et Harrisson (31), qui vire à l'orange. Ce papier est séché à l'étuve après immersion dans une solution de 5 g de paradiméthylamino-benzaldéhyde et de 5 g de diphénylamine dans 100 ml d'alcool absolu.

Il est indispensable, pour ces analyses, de noter la température (à 0,5° C près) et la pression atmosphérique, et de ne mesurer le volume de l'échantillon du gaz qu'après la réalisation de l'équilibre à la température ambiante.

L'absorption par les réactifs appropriés des différents composés se fait dans l'ordre décrit ci-dessus.- Après chaque opération, le volume résiduel étant noté, les résultats sont exprimés en pourcentage $\frac{V}{Vo}$ % après une

....

correction tenant compte de la pression et de la température, de manière à avoir des résultats comparables. Les volumes sont ainsi ramenés aux conditions dites normales de température et de pression en conformité avec l'usage international, en appliquant la formule classique :

$$V\ (0 - 760) = \frac{V \times P}{760\ (1 + \alpha t)}$$

pour laquelle :

V = volume à la température t° C

P = pression du gaz correspondant à V

α = coefficient de dilatation des gaz = $\frac{1}{273}$.

B) ANALYSE PAR SPECTROMETRIE DE MASSE :

Cette analyse est fondée sur la séparation des ions selon leur masse et se base sur les principes suivants :

1° - une molécule soumise à un bombardement d'électrons à énergie constante, est non seulement ionisée par perte d'électrons, mais simultanément dissociée en fragments de masses variées qui peuvent eux-mêmes être ionisés.

$$M + e \longrightarrow 2\,e + M^+$$

2° - le bombardement des molécules gazeuses par des électrons, donne des résultats reproductibles mais liés aux conditions expérimentales. L'abondance relative des fragments formés est caractéristique de la molécule.

3° - la dissociation ou l'ionisation d'une molécule n'est pas affectée par la présence d'autres substances ; en effet, chacune d'elles produit un ensemble caractéristique de fragments ionisés indépendamment des autres substances.

....

Enfin, l'intensité des faisceaux d'ions correspondant aux fragments ionisés, est proportionnelle à la pression partielle de la molécule dans la source d'ionisation.

Il en résulte que dans des conditions expérimentales constantes, les spectres de masses sont caractéristiques de la structure des molécules et sont additifs, ce qui rend possible une éventuelle analyse quantitative des mélanges de gaz (32, 33).

Un spectromètre de masse produit, accélère, sépare et détecte les ions. Il comprend essentiellement (fig. 4) :

a) un bloc d'introduction comportant un micro-manomètre à membrane donnant avec précision le volume de gaz introduit ;

b) une chambre d'ionisation dans laquelle les molécules gazeuses sont bombardées par un courant d'électrons qu'émet, par incandescence, un filament de tungstène ou de rhénium.

c) un champ accélérateur formé par des plaques à un potentiel négatif élevé qui agit sur les ions positifs formés dont la dispersion est corrigée par des fentes réglables.

d) un tube séparateur dans lequel les ions sont déviés sous l'action d'un champ magnétique et séparés en faisceaux d'ions différenciés, cette déviation étant proportionnelle au rapport masse sur charge : m/e.

e) Cette combinaison d'accélération et de déviation magnétique permet de recueillir les ions sur un

....

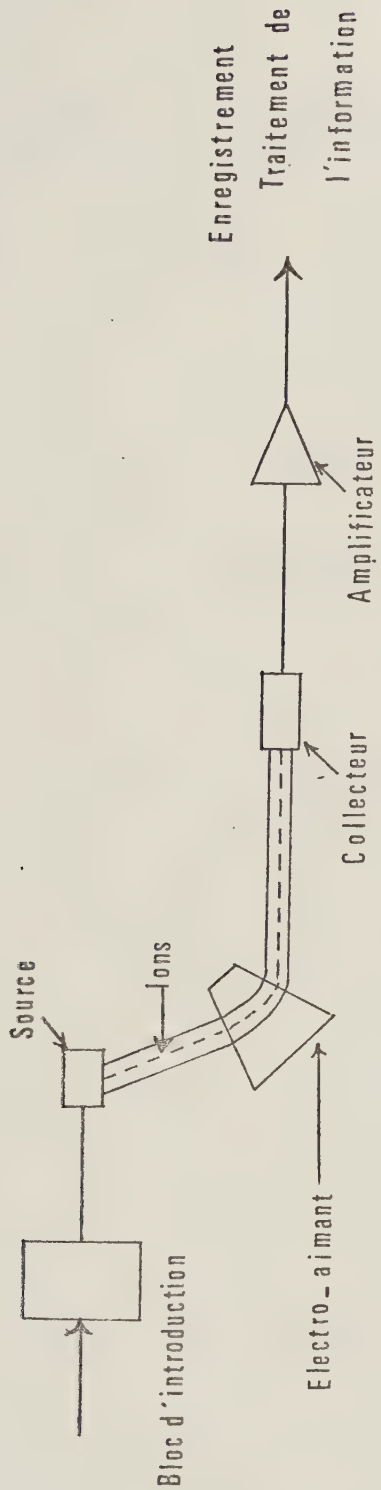

Enregistrement
Traitement de
l'information
Amplificateur
Collecteur
Source
Ions
Bloc d'introduction
Electro-aimant

Figure 4

collecteur constitué par une cage de Faraday où les ions se déchargent en produisant un courant dont l'intensité est proportionnelle à celle du courant ionique.

f) un dispositif d'enregistrement graphique précis, pour mesurer le courant amplifié électroniquement.- Les spectres enregistrés présentent une succession de pics correspondant à des masses déterminées selon le rapport $^{m}/_{e}$; les intensités relatives de ces pics sont caractéristiques d'une molécule donnée et peuvent être utilisées pour son identification car, pour un potentiel d'ionisation donné, la fragmentation s'effectue selon des voies complexes, mais reproductibles (34).

Le spectre d'un mélange étant la somme des spectres individuels, l'analyse exige la connaissance du fragmentogramme de chacun des composants. Rappelons que pour une même molécule, les intensités des pics dépendent de certains facteurs, notamment de la pression d'introduction des composants, de la tension d'ionisation et, enfin, de la sensibilité de l'enregistrement ; cette dernière peut être modifiée pendant le déroulement du spectre afin que, d'une part les pics les plus intenses soient enregistrés intégralement et que, d'autre part, les pics les plus faibles soient repérés avec une amplitude maximale.

Les fragments observés correspondent aux espèces ioniques les plus stables susceptibles d'être formées par les processus réactionnels les plus favorables.

....

Un exemple que nous rencontrons fréquemment au cours de nos recherches est le spectre de fragmentation de l'anhydride carbonique, représenté dans le Tableau III.

$^{m}/_{e}$	Ion de fragmentation	Abondance relative
12	$\lceil {}^{12}C \rfloor^{+}$	1,50
16	$\lceil {}^{16}O \rfloor^{+}$	4,62
22 $^{m}/_{2e}$	$\lceil {}^{12}C\ {}^{16}O_2 \rfloor^{++}$	1,22
28	$\lceil {}^{12}C\ {}^{16}O \rfloor^{+}$	6,08
29	$\lceil {}^{13}C\ {}^{16}O \rfloor^{+}$	0,07
44	$\lceil {}^{12}C\ {}^{16}O_2 \rfloor^{+}$	100 (pic moléculaire)
45	$\lceil {}^{13}C\ {}^{16}O_2 \rfloor^{+}$	1,17
46	$\lceil {}^{12}C\ {}^{16}O\ {}^{18}O \rfloor^{+}$	0,42

TABLEAU III

Spectrogramme de l'anhydride carbonique (CO_2)

D'après ce tableau, nous remarquons que le spectre de masse du CO_2 chimiquement pur fait apparaître les ions isotopiques :

$^{12}C\ {}^{16}O_2$,

$^{13}C\ {}^{16}O_2$,

$^{12}C\ {}^{16}O\ {}^{18}O$ et c'est ainsi que les ions moléculaires des trois composés sont respectivement $^{m}/_{e}44$, $^{m}/_{e}45$, et $^{m}/_{e}46$.

....

Notons que les isotopes naturels tels C^{14} et O^{17}, trop peu abondants pour donner des pics significatifs, sont négligeables dans ce cas (fig. 5).

Dans le spectre de masse d'un composé, le pic moléculaire, s'il existe, se trouve généralement à la plus haute valeur de $^{m}/_{e}$ du spectre mais, pour un grand nombre de composés, sa stabilité est insuffisante pour qu'il puisse exister en quantité appréciable (35).

Aussi arrive-t-il fréquemment que le pic de masse le plus élevé corresponde alors à un fragment ionisé et soit appelé pic de base.- Nous admettons qu'il a pour valeur 100 et la valeur des autres pics est déterminée en fonction de celui-ci. Ainsi, dans le spectre du difluorodichlorométhane (fig. 6), l'ion moléculaire $C F_2 Cl_2$ à $^{m}/_{e}$ 120, 122, 124, ne se trouve qu'à l'état de traces, alors que le pic de base se trouve à $^{m}/_{e}$ 85 et correspond au fragment ionisé $\left[C F_2 Cl\right]^{+}$.

Notons que dans le spectrogramme représenté dans le Tableau IV, il n'est fait mention que des isotopes 35 Cl et 37 Cl.

....

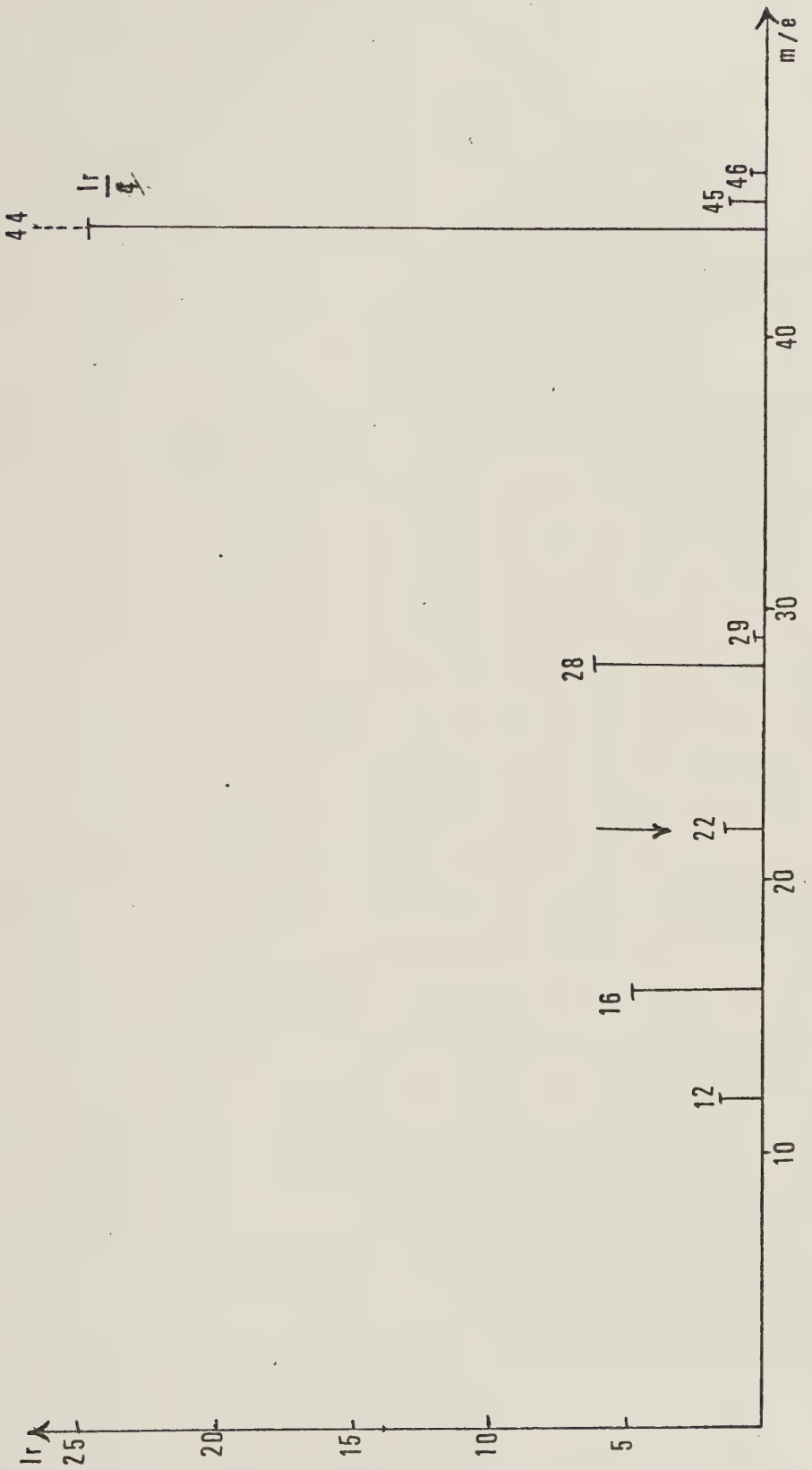


Fig. 5_Spectre de masse de CO_2.

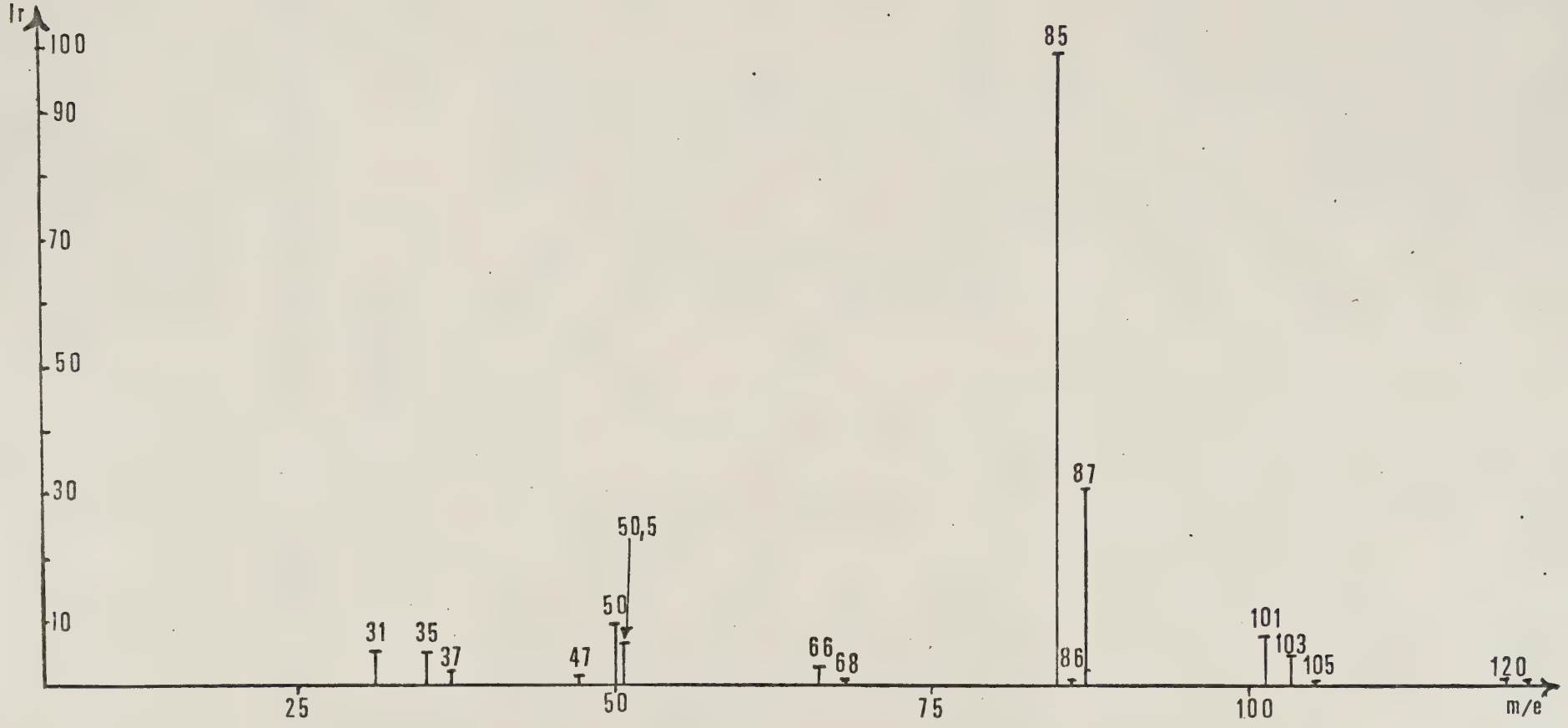


Fig. 6 _ Spectre de masse de CF_2Cl_2 -

m/e	Ion de fragmentation	Abondance relative à 22° C	Abondance relative après chauffage 2 h. à 500° C
31	$\left[{}^{12}C\ F\right]^+$	5,50	6,42
35	$\left[{}^{35}Cl\right]^+$	5,32	4,95
47	$\left[{}^{12}C\ {}^{35}Cl\right]^+$	2,134	1,84
50	$\left[{}^{12}C\ F_2\right]^+$	10,22	10
50,5 m/2e	$\left[{}^{12}C\ F\ {}^{35}Cl_2\right]^{++}$	0,65	6,43
66	$\left[{}^{12}C\ F\ {}^{35}Cl\right]^+$	3,26	3,6
85	$\left[{}^{12}C\ F_2\ {}^{35}Cl\right]^+$	100	100 (pic de base)
87	$\left[{}^{12}C\ F_2\ {}^{37}Cl\right]^+$	32,19	32,6
101	$\left[{}^{12}C\ F\ {}^{35}Cl_2\right]^+$	8,37	8,62
103	$\left[{}^{12}C\ F\ {}^{35}Cl\ {}^{37}Cl\right]^+$	5,46	5,6
105	$\left[{}^{12}C\ F\ {}^{37}Cl_2\right]^+$	0,88	0,8
120	$\left[C\ F_2\ {}^{35}Cl_2\right]^+$	0,229	0,22 (pic moléc.)
122	$\left[C\ F_2\ {}^{35}Cl\ {}^{37}Cl\right]^+$	0,1449	0,13
124	$\left[{}^{12}C\ F_2\ {}^{37}Cl_2\right]^+$	0,05	0,02

TABLEAU I V

Spectrogramme du difluorodichlorométhane ($CF_2\ Cl_2$)

....

Mais pour un pic donné, il peut y avoir la contribution de plusieurs composés ; ainsi à m/e 28 correspond l'azote, l'oxyde de carbone, le silicium ou même de l'éthane.

C'est là qu'intervient une des caractéristiques essentielles d'un spectromètre de masse, à savoir : son pouvoir séparateur ou résolution. Cette caractéristique correspond au pouvoir de l'appareil de rendre distincts les pics de deux masses successives M et M + 1 mais, aussi, des " multiplets ". (On appelle ainsi les pics apparus pour une même masse et ne se distinguant que par une fraction d'unité).

COMPOSES	M	$\triangle$ M	$\frac{M}{\triangle M}$
1) DOUBLETS			
Oxygène	15,994915	0,036385	440
Méthane	16,03130		
Protoxyde d'azote	44,001063	0,011233	3 900
Anhydride carbonique	43,989830		
2) TRIPLETS			
Oxyde de carbone	27,994915	0,011233	2 500
Azote	28,006148	0,025152	1 120
Ethylène	28,031300	0,054371	516
Silicium	27,976929		

TABLEAU V

Exemple de multiplets

Le rapport $R = \frac{M}{\triangle M}$ où $\triangle$ M est la plus petite

....

différence de masse décelable par un protocole expérimental donné, au voisinage de la masse M, est appelé pouvoir séparateur ou résolution de l'appareil (36). En réalité, $\triangle M$ est la largeur, exprimée en masse du pic de masse M.

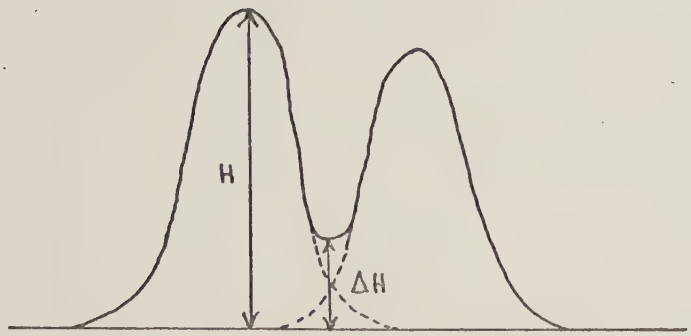
On peut aussi déterminer le pouvoir séparateur d'après la hauteur de la vallée entre deux pics adjacents incomplètement séparés et de hauteur sensiblement égale (fig. 7). Le spectromètre de masse que nous avons utilisé a un pouvoir de résolution maximal de 800 à 10 % de vallée ; c'est-à-dire que les masses 800 et 801 de hauteur sensiblement égale, chevauchent sur une hauteur de 10 p. 100 par rapport à celle de 800.

Un composé chimiquement pur donne généralement un ensemble de pics de masses, car les éléments qui entrent dans sa composition sont souvent représentés par plusieurs isotopes stables dont l'abondance respective est sensiblement constante. Les différents isotopes sont repérés dans le spectre de masse du fait qu'ils sont caractérisés par des pics $^{m}/_{e}$ distincts de une ou plusieurs unités, en fonction de leur masse propre. Le silicium, retrouvé fréquemment lors de nos analyses, nous fournit un exemple de ces motifs isotopiques produits dans le spectre (fig. 8).

- Si plus d'un atome de ces éléments est présent dans la molécule, le résultat est tout aussi significatif. Ainsi, un composé possédant un atome de chlore présente un pic P + 2 dont l'intensité est sensiblement égale au tiers de celle du pic " parent " et résulte de l'existence d'ions moléculaires renfermant l'isotope ^{37}Cl (fig. 9).

  Si un composé contient, par contre, deux atomes de chlore,

....



.7_Résolution des pics_

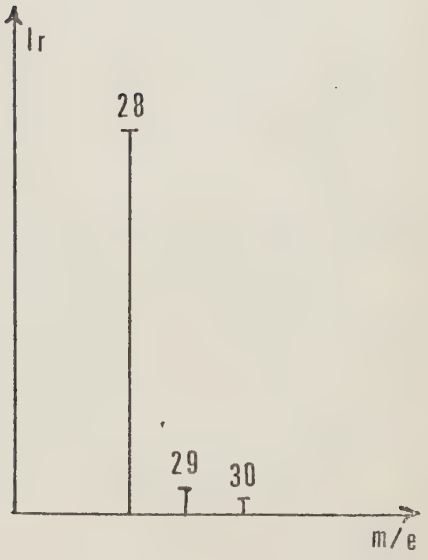


Fig.8_Spectre de masse des isotopes du Silicium

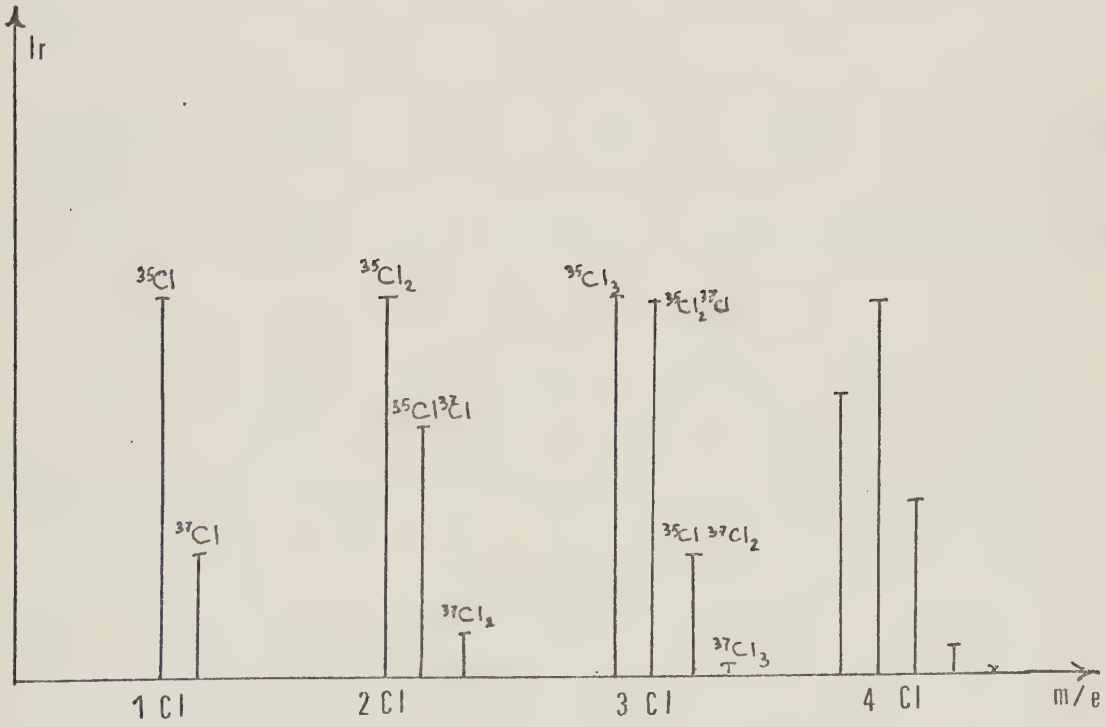


Fig.9_ Motifs isotopiques du Chlore dans un spectre de masse_

il présente en plus un pic P + 4 d'une intensité non négligeable, en raison de l'existence d'un certain nombre d'ions moléculaires renfermant deux atomes d'isotopes lourds. Le nombre d'atomes de chlore peut être déterminé à l'aide du nombre de pics satellites du pic " parent ",et de leurs intensités. Ainsi, trois atomes de chlore donnent naissance à des pics P + 2 - P + 4 - P + 6.

Les intensités relatives de tous ces pics sont calculées en fonction du nombre d'atomes de chlore, à l'aide de la formule du binôme :

$(a + b)^n$ où a et b sont les abondances relatives des isotopes 35 et 37, tandis que n distingue le nombre de chacun des atomes de chlore présent dans la molécule.

Les valeurs ainsi obtenues sont rassemblées dans le Tableau VI.

Halogène présent	P	P + 2	P + 4	P + 6	P + 8
Cl	100	32,6			
Cl_2	100	65,3	10,64		
Cl_3	100	99,8	31,9	3,47	
Cl_4	76	100	48,9	10,64	0,87

TABLEAU VI

Intensités relatives des pics en fonction du nombre d'atomes de chlore.

Il est à remarquer que le fluor lui, ne possède pas d'isotope lourd.

....

Nous déduisons de toutes ces observations que l'interprétation du spectre de masse d'un mélange de composés de même nature, exige la connaissance du spectre de masse de chacun des composants, l'intensité des pics correspondant aux différents ions, étant directement proportionnelle à la pression partielle de chacun d'eux dans le réservoir.

C) ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE :

Cette méthode permet l'analyse des mélanges de composition variable et la séparation de leurs constituants par répartition entre deux phases : l'une mobile, l'autre stationnaire ; les avantages en sont : une grande sensibilité, d'où l'utilisation de très petites prises d'essai, et une durée d'analyse très courte.

L'appareil utilisé est un chromatographe Prolabo, équipé pour nos expériences d'une colonne de celite - (chromosorb P calibré entre les modules A.F.N.O.R. 23 . 28 : 67 g), imprégnée de silicones rhodorsil (huile 47 V. 300 à raison de 16 g $\left(\frac{P}{4}\right)$ dissous dans un mélange de 97 ml de $CHCl_3$ et 47 ml d'éther. Cette colonne en acier inoxydable, longue de 4 m et ayant un diamètre de 4 mm, est remplie sous vide et vibration constante de façon à ne pas créer de canaux préférentiels.- Tous les examens sont faits en maintenant la colonne à la température ambiante, à savoir : ($20° \pm 3°$). L'hydrogène est le gaz vecteur et son débit de 4 l./h. est constant, grâce au maintien d'une pression de 1,600 kg en amont de la colonne.- Le système de détection est constitué par un catharomètre et l'enregistrement est obtenu grâce à un appareil (Sefram) pouvant fonctionner à vitesse et sensibilité variables.

....

Les phases gazeuses sont injectées dans l'appareil à l'aide d'une seringue en verre de 10 µl mais, auparavant, elles sont débarrassées par absorption sur l'eau, des gaz siliciés et de l'acide chlorhydrique agressifs.

Grâce à une bonne séparation, cette méthode nous a permis surtout de déterminer le nombre de composés formés en tenant compte de celui des pics enregistrés. Leur identification nous a posé d'autres problèmes : s'il nous a été possible, en effet, de préciser la nature de certains pics en injectant quelques substances étalons, le plus souvent la difficulté - ou même l'impossibilité de se procurer ces dernières nous a amené à ne considérer cette méthode d'analyse que comme un auxiliaire de la spectrométrie de masse.

C H A P I T R E IV

CONDITIONS OPERATOIRES ET PREVISION DES RESULTATS

I. CONDITIONS OPERATOIRES -

Les résultats exposés dans le chapitre suivant, ont été obtenus à l'aide de la méthode dite statique : une ampoule renfermant le composé métallique et le difluorodichlorométhane est chauffée selon un protocole donné : le plus souvent à 500° C pendant deux heures.

L'ouverture de l'ampoule s'effectue sur la cuve à mercure et les gaz et le solide sont recueillis.

Dans ce dernier, la recherche des chlorures et des fluorures est effectuée, ainsi que celle du carbone éventuellement fixé.

- L'analyse de la phase gazeuse se fait :
  - d'une part, par absorption sélective sur la cuve à mercure ;
  - d'autre part, par spectrométrie de masse.

La chromatographie en phase gazeuse n'est utilisée que dans les cas où les hydrocarbures fluorés sont nombreux ;

....

elle offre en effet la possibilité d'en déterminer le nombre exact.

L'analyse par absorption sur la cuve nous permet de doser les gaz usuels tels que l'anhydride carbonique et le monoxyde de carbone.

La spectrométrie de masse, méthode de base de toutes nos analyses, nous fait connaître la nature des composants de la phase gazeuse.

- Toutes nos expériences ont été effectuées sur un spectromètre de masse Atlas type CH_4, qui présente les caractéristiques suivantes :

  - la température de la chambre d'ionisation est de 250° C et le courant d'ionisation est de 33 μA ;
  - l'énergie de bombardement des électrons est de 70 eV ;
  - la tension d'accélération des ions : 3.000 V. ;
  - le courant de l'anode : 20 μa,
    et le pouvoir séparateur : 600 (fentes moyennes : 0,1 à 0,3 mm).

- La concentration précise de chaque constituant d'une phase gazeuse, ne peut être connue qu'en faisant conjointement un étalonnage de chacun ; cela n'a été possible que lors de certains essais, avec les hydrures par exemple. Le plus souvent, les proportions des composés sont évaluées en établissant les rapports des valeurs respectives de leurs pics de base. Ainsi, l'intensité de la réaction avec les oxydes est connue en faisant le rapport de m/e 85 pic de base du difluorodichlorométhane sur m/e 44, pic de base de l'anhydride carbonique.

....

Ce rapport est très grand lorsque aucune attaque du gaz n'a lieu et il tend vers zéro en cas de décomposition totale :

exemple : pour ThO_2 à 150° C $\frac{m/e\ 85}{m/e\ 44} = 62,6$

pour ThO_2 à 300° C $\frac{m/e\ 85}{m/e\ 44} = 0,001$

- L'étude des spectrogrammes révèle la présence presque constante du tétrafluorométhane, CF_4 , dont le pic de base est au m/e 69 correspondant au fragment $\lceil CF_3 \rfloor^+$.

Dans le cas où la formation de composés carbofluorés est importante (exemple : dans les essais avec le mercure, le zinc et le cadmium), ce pic a une forte intensité ; mais le plus souvent celle-ci est très faible et la présence de CF_4 n'est décelée que grâce à l'extrême sensibilité du spectromètre de masse : nous parlerons alors de " traces ".
Ce tétrafluorométhane est un composé extrêmement stable dont la chaleur de formation est de - 162,5 Kcal mole $^{-1}$, l'énergie moyenne de liaison C - F : EL = 116 Kcal/mole, et la longueur de liaison = 1,36 Å (37). Il semble que la décomposition thermique du"Fréon"12 occasionnerait sa formation ; en effet, nos études sur le comportement du gaz fluochloré soumis à diverses températures, nous ont permis de noter l'augmentation du pic m/e 69 correspondant au fragment $\lceil CF_3 \rfloor^+$.

Ainsi, pour CF_2Cl_2:

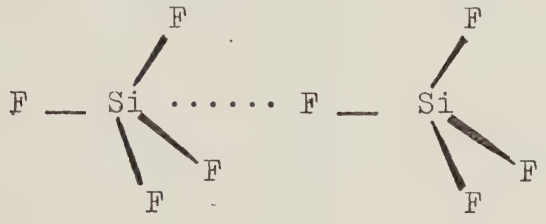
	à 25° C	2 h. à 400° C	2 h. à 500° C	2 h.à 550° C
m/e 69	= 0,04 %	0,06 %	0,16 %	0,5 %

....

REACTIONS SECONDAIRES.

Nos expériences, s'effectuant dans des ampoules en verre pyrex, nous nous sommes heurtée à une difficulté. En effet, beaucoup de composés fluorés réagissent avec le borosilicate des parois en donnant naissance à des dérivés siliciés ; le plus abondant est le tétrafluorosilane, SiF_4, dont la formation régulière est justifiée par les considérations suivantes :

Ce dérivé a une structure cristalline dans laquelle se trouvent des molécules SiF_4 nettement individualisées, mais alignées de manière peu habituelle :



Le fluor d'une molécule est sur la ligne droite qui relie l'atome de silicium d'une molécule à celui d'une seconde molécule, et à égale distance des trois atomes de fluor de cette dernière. S'il y a des petites charges négatives sur chaque fluor et des charges positives correspondantes sur chaque silicium, la contribution ionique est importante dans les liaisons entre les moles SiF_4 (38).

Par suite, bien qu'il s'agisse de molécules tétraédriques dans les deux cas, les entropies de fusion et d'évaporation du tétrafluorosilane sont anormalement grandes, tandis que pour le tétrafluorométhane, elles sont normales comme pour une substance dont le degré d'organisation est plus faible. Il en est de même pour les chaleurs de formation et les énergies de liaison :

Ainsi pour SiF_4 $\triangle H_{f\,25°} = - 385,98$ Kcal.mole^{-1}

et Si - F : E.L. = 135 Kcal/mole.

....

Le spectrogramme de ce dérivé silicié est représenté dans le Tableau VII.

m/e	Ion de fragmentation	Abondance relative
14 m/2e	$\left[^{28}Si\right]^{++}$	0,6
19	$\left[F\right]^{+}$	1,9
28	$\left[^{28}Si\right]^{+}$	4
33 m/2e	$\left[^{28}Si\,F_2\right]^{++}$	3,7
47	$\left[^{28}Si\,F\right]^{+}$	3,2
66	$\left[^{28}Si\,F_2\right]^{+}$	0,5
85	$\left[^{28}Si\,F_3\right]^{+}$	100 (pic de base)
86	$\left[^{29}Si\,F_3\right]^{+}$	5,2
87	$\left[^{30}Si\,F_3\right]^{+}$	3,4
104	$\left[^{28}Si\,F_4\right]^{+}$	1,5(pic moléculaire)

TABLEAU VII

Spectrogramme du tétrafluorosilane (SiF_4)

Notons que dans ce spectrogramme, les pics dus aux isotopes du silicium ne sont relevés qu'aux masses m/e 86 et m/e 87, étant négligeables dans tous les autres cas. L'observation du pic de base m/e 85 peut conduire à une ambiguïté puisque ce pic peut relever de deux origines distinctes :

a) soit du tétrafluorosilane ;

b) soit du difluorodichlorométhane.

En fait, cette ambiguïté peut être levée en comparant

....

les intensités relatives des masses voisines (fig. 10).

Ainsi pour $\lceil Si\ F_3 \rfloor^+$ et pour $\lceil CF_2\ Cl \rfloor^+$:

m/e 85	= 100	m/e 85	= 100
m/e 86	= 5,2	m/e 86	= 0,99
m/e 87	= 3,4	m/e 87	= 32,6.

De même, en cas de contribution de ces deux composés, il est toujours possible d'éliminer les dérivés siliciés par absorption sur l'eau, et de mesurer ensuite l'intensité d'une réaction ; on évite ainsi de fausser la valeur du rapport $\frac{m/e\ 85}{m/e\ 44}$.

- Le plus souvent, le tétrafluorosilane est accompagné d'hexafluorodisiloxane, impureté formée par son hydrolyse, selon les trois réactions :

(1) $2\ SiF_4 + H_2O \longrightarrow F_3Si\ O\ SiF_3 + 2\ HF.$

(2) $SiF_4 + 2\ HF \longrightarrow SiF_6\ H_2.$

(3) et $F_3Si\ O\ SiF_3 + (x + 1)\ H_2O \longrightarrow Si\ F_6H_2 + SiO_2, x\ H_2O.$

$$3\ SiF_4 + (x + 2)\ H_2O \longrightarrow 2\ Si\ F_6H_2 + SiO_2, x\ H_2O.$$

Cette résultante est d'ailleurs identique à la réaction globale généralement admise lors de l'hydrolyse de SiF_4 et décrite précédemment.

Ce mécanisme réactionnel peut être bloqué aux stades (2) et (3), lorsque le tétrafluorosilane est en grand excès par rapport à l'eau (39). Il rend compte de la présence de l'hexafluorodisiloxane comme impureté du tétrafluorosilane en raison des traces d'eau qui demeurent adsorbées sur les parois des appareils utilisés.

....

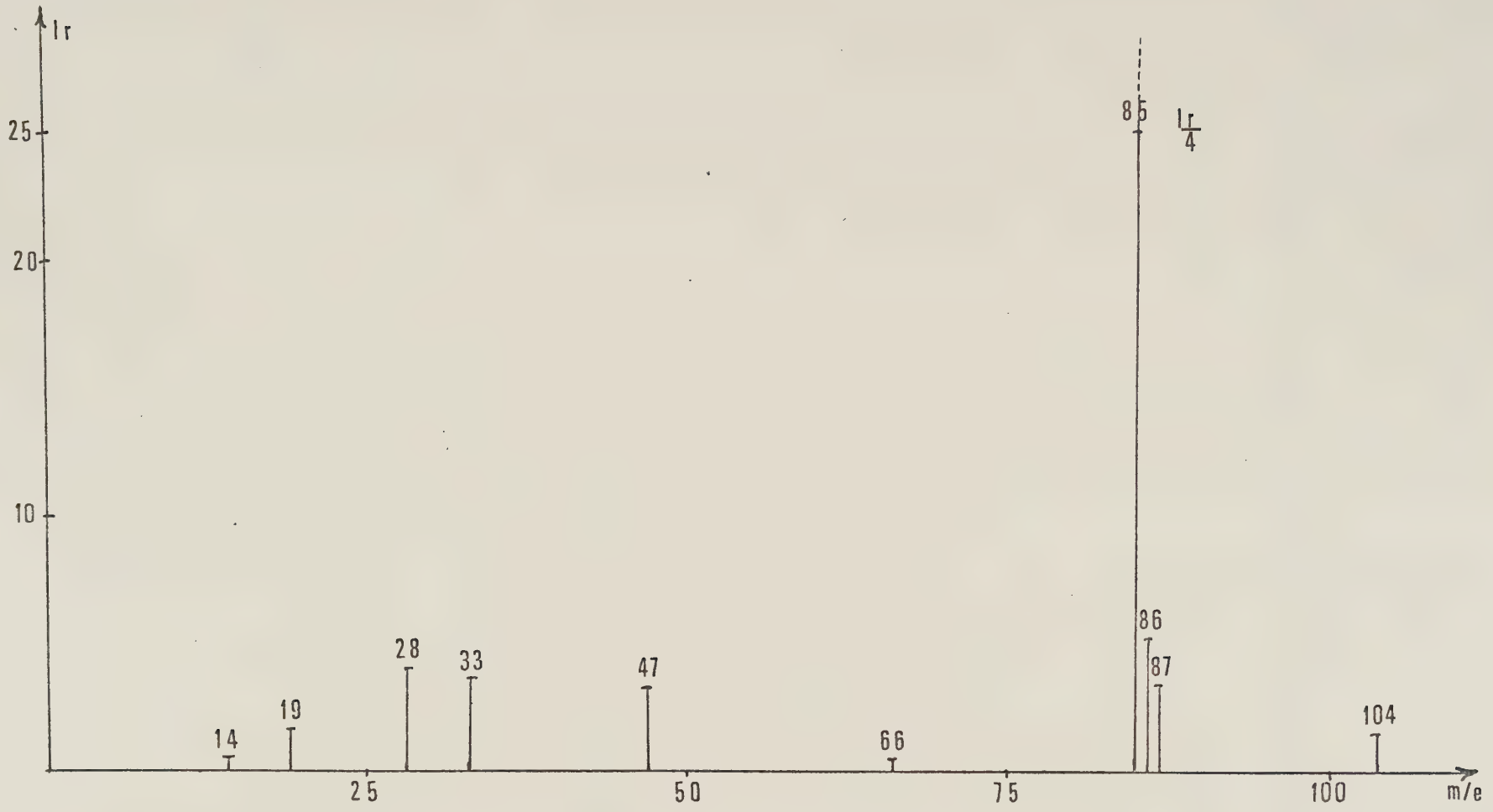


Fig.10_Spectre de masse de SiF_4 -

Ce dérivé silicié est principalement caractérisé par m/e 186 qui correspond à l'ion moléculaire et par m/e 167 qui représente l'ion de fragmentation résultant de la perte d'un atome de fluor, $\left[F_3Si\ O\ SiF_2\right]^+$. Ces deux masses sont respectivement suivies de m/e 187, 188, ainsi que de m/e 168, 169, correspondant aux ions isotopiques du ^{29}Si et ^{30}Si.

....

II. PREVISION DES RESULTATS -

Le difluorodichlorométhane, stable aux températures d'expériences, peut réagir dans le sens de la décomposition totale, au contact de certains composés.

En tenant compte des chaleurs de formation, nous en déduisons que l'action préférentielle du gaz sera fluorurante ; la formation des fluorures métalliques est en effet beaucoup plus exothermique que celle des chlorures et se produira plus facilement :

	$\Delta H_f°$		$\Delta H_f°$
$CuCl_2$	= - 49,2 Kcal.mole^{-1}	CuF_2	= - 126,9 Kcal.mole^{-1}
$MnCl_2$	= - 115,3 Kcal.mole^{-1}	MnF_2	= - 189 Kcal.mole^{-1}
UCl_4	= - 251,2 Kcal.mole^{-1}	UF_4	= - 488 Kcal.mole^{-1}

(40).

D'autre part, plus la formation d'un composé est exothermique, plus la réaction sera rapide.

Ainsi, l'action du gaz sur un oxyde donne l'équation suivante :

$$CF_2Cl_2 + 2\,CaO \rightleftarrows CO_2 + CaF_2 + CaCl_2.$$

L'enthalpie de la réaction peut être calculée ; elle est en effet égale à la somme des chaleurs de formation de tous les produits moins la somme des chaleurs de formation de tous les réactants.

$$\Delta H = \Delta H_{CO_2} + \Delta H_{CaF_2} + \Delta H_{CaCl_2} - \Delta H_{CF_2Cl_2} - \Delta H_{2\,CaO}.$$

$$\Delta H = -94,05 - 290,3 - 190 + 112 + (151,85 \times 2),$$

d'où $\Delta H = -158,65$ Kcal.mole^{-1}.

(La contribution des entropies est négligeable devant les fortes valeurs des enthalpies).

....

La réaction étant fortement exothermique, aura tendance à se produire de la gauche vers la droite.

Quand un élément peut exister sous divers états d'oxydation, les fluorures révèlent sa valence maximale, alors que les halogénures lourds, tels les iodures, peuvent ne révéler que sa valence minimale.

Dans le cas du vanadium par exemple, on connaît les halogénures suivants :

	$V F_3$	$V F_4$	$V F_5$
$V Cl_2$	$V Cl_3$	$V Cl_4$	
$V Br_2$	$V Br_3$		
$V I_2$	$V I_3$		

et $V I_3$ est le moins stable des composés $V X_3$.

Avec un excès de l'élément ou de l'halogène, il est souvent possible de choisir quel halogénure sera produit. Ainsi avec le thorium et l'uranium, on peut ne former que du tétrafluorure, à condition d'opérer avec un large excès de difluorodichlorométhane.

Corrélativement (41), les comparaisons relatives à la thermochimie des fluorures et des chlorures, montrent que les premiers se forment préférentiellement lorsque la valence de l'élément métallique croît (fig. 11).

En effectuant la différence des enthalpies de formation, nous devons tenir compte non seulement de l'énergie de liaison, mais aussi de l'électronégativité et de diverses énergies :

Nous avons :

$$\triangle H_{MeFn} = U_{MeFn} - I_{Me} - S_{Me} + n E_F - n/2\ D_{F_2}.$$

$$\triangle H_{MeCln} = U_{MeCln} - I_{Me} - S_{Me} + n E_{Cl} - n/2\ D_{Cl_2}.$$

....

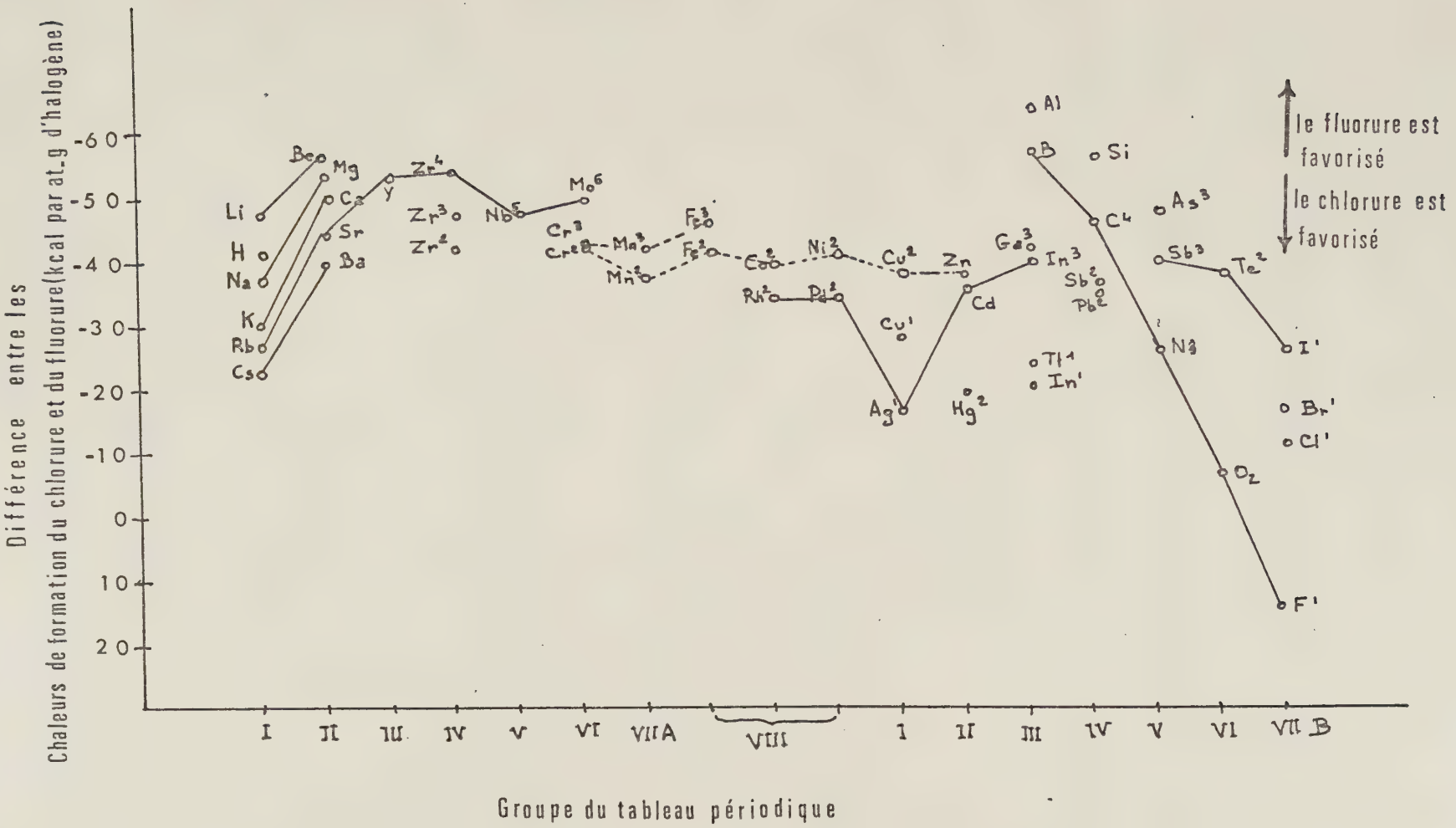


Fig. 11 - Différences entre les chaleurs de formation de fluorures et de chlorures par atome d'halogène.

avec U = énergie de liaison,

I = énergie d'ionisation du métal,

S = énergie de sublimation,

E = électronégativité,

D = énergie de dissociation.

Dans la différence ($\triangle H_{MeFn} - \triangle H_{MeCln}$), I_{Me} et S_{Me} s'éliminent ; il reste donc :

$$\triangle H_{MeFn} - \triangle H_{MeCln} = U_{MeFn} - U_{MeCln} + n(E_F - E_{Cl}) - n/2\,(D_{F_2} - D_{Cl_2})$$

La différence d'électronégativité est de :- 3,8 Kcal (42).

E_F = 79,5 Kcal/g. at.

E_{Cl} = 83,3 Kcal/g. at.

et la différence :

D_{F_2} = 38 Kcal/mole $\quad D_{Cl_2}$ = 57 Kcal/mole $= -\frac{19}{2} = -9,5$ Kcal/mole.

Donc, les valeurs ($\triangle H_{MeFn} - \triangle H_{MeCln}$) et ($U_{MeFn} - U_{MeCln}$) ne sont théoriquement distinctes que d'environ : n. 5,7 Kcal.

La formation des fluorures se fait lorsque la différence de ces enthalpies de formations a une valeur fortement négative.

Mais toutes ces données sont valables pour une température de 25° C et, dans le cadre de nos expériences, les réactions se font le plus souvent à 500° C. Un nouveau facteur entre alors en jeu, il s'agit de la capacité calorifique du système. Comme il s'agit de réactions à pression constante, on applique la formule de KIRCHOFF :

$$\frac{d\,Q_p}{d\,T} = \triangle C_p$$

où $\triangle C_p$ = différence des capacités calorifiques des produits d'arrivée et de départ.

....

Si nous considérons seulement les énergies de liaison, dans le cas du difluorodichlorométhane : CF_2Cl_2 ,

- la liaison C - F = 105,4 Kcal/mole

est beaucoup plus forte que C - Cl = 78,5 Kcal/mole (43).

Par suite, il semble bien que le départ du chlore soit tout d'abord facilité. Une autre énergie va cependant jouer, c'est l'attraction du métal pour le fluor ou le chlore.

L'ion fluorure étant très petit, les fluorures métalliques ont des énergies réticulaires supérieures à celles des autres halogénures, et se formeront donc de manière préférentielle. Les énergies de liaison d'un élément tel l'arsenic et de ses halogénures ont les valeurs suivantes :

As - As = 32,1 Kcal/mole

As - F = 111,3 Kcal/mole

As - Cl = 68,9 Kcal/mole.

On peut alors prévoir la formation aisée des halogénures à partir de l'élément et de même la prédominance du fluorure sur le chlorure.

Cependant, par suite de la présence des silicates des parois de l'ampoule , un autre facteur entre en jeu : l'attraction du fluor pour le silicium qui est exceptionnellement forte et occasionne un déplacement quasi total de la réaction dans la plupart des cas.

Ainsi pour SiF_4 (44),

l'énergie de liaison Si - F = 135 Kcal/mole

et la longueur de liaison : r = 1,54 Å

alors que pour Si - O . E.L. = 104 Kcal/mole,

et pour $SiCl_4$, l'énergie de la liaison Si - Cl = 87 Kcal/mole

et r = 2,02 Å.

....

Le chlore, dont l'énergie de liaison avec le silicium est moins importante que celle du fluor, reste fixé sur le métal en donnant un chlorure, ou donne naissance à de l'acide chlorhydrique en présence d'une trace de vapeur d'eau :

pour H - Cl - E.D. = 102,2 Kcal/mole.

Le fait que le chauffage à 500° C du difluorodichlorométhane seul, n'entraîne pas la formation du tétrafluorosilane, malgré une énergie de liaison supérieure chez ce dernier, nous conduit à penser que les dérivés siliciés se forment par action secondaire à partir des fluorures métalliques.

Nous pouvons donc prévoir que, lorsque la formation de ces fluorures est peu favorisée (voir ci-dessus), la persistance des liaisons C - F entraînera la formation de composés carbofluorés gazeux, sans interaction notable entre le silicium et le fluor.

CHAPITRE V

EXPOSE DES RESULTATS

I. ACTION DU DIFLUORODICHLOROMETHANE SUR QUELQUES HALOGENURES METALLIQUES -

La réaction avec ces composés a été étudiée de nouveau, mais en opérant en tubes scellés, donc suivant une méthode dite statique.

A) FLUORURES :

Comme le laissaient prévoir les données thermodynamiques, nous n'observons dans ce cas aucune action chlorurante du gaz qui demeure inattaqué en fin d'expérience, bien que du tétrafluorométhane et du trifluorochlorométhane apparaissent en faible quantité.

Les composés choisis sont ceux utilisés lors de la méthode dynamique, à savoir :

le fluorure de bismuth, BiF_3 ,

le fluorure de zinc, ZnF_2 ,

le fluorure d'antimoine, SbF_3,

le fluorure d'aluminium, AlF_3,

et le fluorure de plomb, PbF_2.

Les essais avec BiF_3 rendent compte d'un début de

....

réaction, mais la disparition du Fréon 12 n'est obtenue qu'avec SbF_3 qui attaque fortement les parois du verre.

Du fait de cette propriété et de la faible différence qui existe entre les énergies de liaison du chlore et du fluor avec l'antimoine (Sb-Cl E.D. = 85 Kcal/mole
Sb-F E.D. = 92 Kcal/mole)
il paraît vraisemblable que la réaction se produise en deux temps :

1. - SbF_3 réagit avec les silicates des parois de l'ampoule en produisant, entre autres : SiF_4 et Si_2F_6O.

2. - le chlore provenant du Fréon 12 se fixe ensuite sur les cations Sb^{3+} libérés dans le premier temps, en donnant du chlorure d'antimoine $SbCl_3$ (il est possible qu'il y ait aussi formation d'un halogénure mixte : le difluorotrichlorure d'antimoine, $SbCl_3F_2$).

B) CHLORURES :

Dans ce cas, la réaction est complète. Les fluorures métalliques, dont la formation est beaucoup plus exothermique que celle des chlorures, et dont les énergies de liaisons avec les métaux sont plus fortes, prennent facilement naissance ; le difluorodichlorométhane exerce alors une action fluorurante.

La phase gazeuse terminale comporte alors :

a) le chlore, issu de la poudre métallique ayant réagi, et qui se trouve soit à l'état libre, soit sous forme d'acide chlorhydrique ;

b) du tétrafluorosilane, provenant d'une réaction secondaire du fluorure métallique formé ;

c) une quantité importante d'anhydride carbonique.

....

Le chlorure d'aluminium est particulièrement réactif ; si du tétrachlorosilane et du tétrachlorométhane sont toujours formés, le chlorure de carbonyle, l'anhydride carbonique et l'acide chlorhydrique, apparus en grande quantité dans le cas du chlorure hydraté, ne se retrouvent plus qu'à l'état de traces dans un essai fait avec $AlCl_3$ anhydre.

De plus, contrairement aux expériences faites avec les autres chlorures, il n'y a pas, avec cet halogénure, formation de tétrafluorosilane. Cela peut s'expliquer par l'énergie de liaison très élevée - de Al - F' qui est égale à 147 Kcal/m(alors que, par exemple pour Bi - F, E.D. = 74 Kcal).

II. ACTION SUR LES HYDRURES METALLIQUES -

Les essais ont porté sur les hydrures de calcium, H_2Ca, de lithium, HLi, et sur l'hydrure d'aluminium-lithium, Li $(AlH)_4$ ou tétrahydruro-aluminate de lithium.

Tous trois sont doués de propriétés réductrices remarquables et les réactions sont vives dans tous les cas.

La phase gazeuse terminale comporte exclusivement de l'hydrogène, du méthane et de l'éthylène en faible quantité. D'autre part, dans le résidu, nous retrouvons les halogènes sous forme de chlorures et de fluorures métalliques.

Ce contact solide - gaz s'effectuant aisément, nous avons cherché à abaisser la température et à diminuer le temps de chauffage ; dans ce but, plusieurs expériences ont été faites avec l'hydrure de calcium.

Les résultats montrent que la réaction s'effectue dès 300° C ; mais il faut maintenir la température soit à 400° C pendant deux heures, soit à 500° C pendant une demi-heure pour qu'il ne subsiste plus de traces de difluorodichlorométhane. Les proportions de chaque constituant données par l'analyse quantitative de la phase gazeuse, sont rassemblées dans le Tableau VIII.

Nous remarquons que la formation de méthane et d'éthylène est plus importante après un chauffage de 2 heures à 500° C , témoignant de la réaction de l'hydrogène avec le gaz carbohalogéné.

Il existe cependant en fin d'expérience une très forte

....

surpression et l'ouverture des ampoules s'accompagne d'une légère déflagration : en raison du danger, cette action du gaz sur les hydrures a été abandonnée.

	400° C 2 heures	500° C une demi-heure	500° C 2 heures
H_2	92,1	88,3	= 85,4
CH_4	6,6	10,2	= 12,8
C_2H_6	1,3	1,5	= 1,8

TABLEAU VIII

Pourcentage des constituants de la phase gazeuse après réaction sur H_2Ca.

....

III. ACTION SUR DES METAUX ET METALLOIDES -

De nombreux essais ont été effectués avec succès, tant sur des métaux que sur des métalloïdes, tels le soufre, le sélénium, le tellure, l'arsenic, l'antimoine...

Entre tous, nous avons choisi de ne relater que les résultats les plus représentatifs.

En effet, au contact des poudres métalliques ou métalloïdiques, le difluorodichlorométhane réagit en totalité pour donner naissance à des fluorures et chlorures métalliques ; mais, conjointement, la phase gazeuse terminale est constituée essentiellement d'anhydride carbonique et de dérivés siliciés, composés peu significatifs puisque issus de réactions parasites :

C'est ainsi que d'une part, par suite de l'oxydation superficielle des poudres, il y a formation d'anhydride carbonique ; d'autre part, les fluorures réagissant sur les parois borosilicatées du verre, font apparaître des dérivés fluorosiliciés tels le tétrafluorosilane.

Les métaux étudiés dans ce chapitre sont les suivants :

A) Magnésium et Calcium

B) Niobium et Tantale

C) Zinc et Cadmium.

Les résultats obtenus dans ces essais rendent compte de toutes les réactions effectuées avec les différents métaux et métalloïdes.

....

A) MAGNESIUM ET CALCIUM :

Les essais sont effectués sur du calcium et du magnésium en poudre, ainsi que sur un fil de magnésium.

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau IX.

	CALCIUM poudre	MAGNESIUM Fil	MAGNESIUM Poudre
CF_2Cl_2		+ +	
H_2	+ +		76 %
CH_4	+ +		7 %
C_2H_6	tr.		+
HCl		tr.	tr.
CO_2	tr.	+	11,3 %
$COCl_2$		tr.	
CCl_4		+	
CF_4	tr.	+	
$C_2F_4Cl_2$		+	
Cl_2-C = C - Cl_2		tr.	

TABLEAU IX

Composition de la phase gazeuse après réaction de CF_2Cl_2 sur le calcium et le magnésium.

....

Les résultats obtenus avec ces deux poudres métalliques sont caractéristiques des éléments qui renferment des impuretés gazeuses hydrogénées, et qui fixent le chlore et le fluor à l'état d'halogénures solides sans qu'il y ait de réactions secondaires.

Dans le cas de la poudre de calcium et de celle de magnésium, les constituants essentiels de la phase gazeuse terminale, sont l'hydrogène et le méthane.

- Avec le Calcium, leur proportion est sensiblement identique, et il y a en plus des traces d'éthane, de tétrafluorométhane et d'anhydride carbonique.

- Avec le Magnésium l'hydrogène prédomine puisqu'il représente 76 % du volume total, alors que le méthane n'est que de 7 %. Par contre, l'anhydride carbonique est formé en quantité appréciable (plus de 10 %) témoignant de l'oxydation superficielle de la poudre.

Dans tous les cas, la réaction est vive, et le chlore et le fluor se retrouvent fixés sous forme d'halogénures métalliques. Du carbure, CaF_2, se trouve même formé dans l'essai avec la poudre de calcium.

Les essais effectués comparativement avec du fil de magnésium n'ont donné lieu qu'à une ébauche de réaction, avec formation à l'état de traces, de composés carbonés multiples tels :

l'anhydride carbonique, CO_2
le chlorure de carbonyle, $COCl_2$
le tétrafluorométhane, CF_4
le tétrachlorométhane, CCl_4
et le tétrafluorodichloroéthane, CCl_2F_4.

....

. Cependant, 90 % du Fréon 12 n'a pu réagir, alors que dans l'essai avec le magnésium en poudre fine, il s'était entièrement combiné. Cela confirme notre remarque sur l'importance de la surface de contact gaz - solide, et donc de la structure du métal. Plus ce dernier est sous un état divisé, plus les chances de réaction sont grandes.

....

B) NIOBIUM ET TANTALE :

Le niobium et le tantale résistant à tous les acides, excepté le mélange acide fluorhydrique - acide nitrique, trouvent de nombreuses utilisations, tant dans la fabrication de certains aciers inoxydables que dans celle de récipients divers inaltérables, comme des creusets et nacelles.

Après un contact de deux heures à 500° C avec ces poudres métalliques, le difluorodichlorométhane entre totalement en réaction.

1/ Dans le cas du niobium, la phase gazeuse terminale est constituée en majeure partie de composés siliciés ; il semble donc que dans un premier temps il y ait formation de chlorures et de fluorures métalliques qui, dans un deuxième temps, réagissent avec la silice en donnant naissance à des dérivés siliciés. Le plus abondant est le tétrafluorosilane ; il est accompagné de fluorotrichlorosilane, $SiFCl_3$, de difluorodichlorosilane, SiF_2Cl_2, de trifluorochlorosilane, SiF_3Cl, et de traces d'hexafluorodisiloxane, $F_3SiOSiF_3$, et de pentafluorochlorodisiloxane, $F_3Si\ O\ Si\ F_2Cl$.

Notons aussi de très faibles quantités d'anhydride carbonique et de chlorure de carbonyle dues, non à l'oxydation superficielle du métal, le niobium restant inaltéré au contact de l'air, mais, sans doute, à une trace de vapeur d'eau.

2/ Dans le cas du tantale, les mêmes composés siliciés sont retrouvés dans la phase gazeuse mais, de plus, il y a de

....

l'hydrogène et du méthane en assez grande proportion (fig. 12) ; cela s'explique par le fait que ce métal adsorbe fortement l'hydrogène qui diffuse dans ses mailles et se trouve éliminé sous l'action du chauffage.

Le carbone ayant en grande partie disparu de la phase gazeuse dans les deux cas, la recherche en est faite sur la poudre :

Après solubilisation des chlorures, le résidu est transvasé dans un creuset que l'on introduit dans un tube en quartz (fig. 13). La température est alors portée aux alentours de 400° C et un courant d'air débarrassé au préalable de l'anhydride carbonique, est envoyé dans le circuit.

L'apparition d'un précipité de carbonate de baryum dans une solution d'hydroxyde, caractérise la présence du carbone.

Ces essais, effectués sur les poudres de niobium et de tantale après réaction, se sont révélés positifs, ce qui rend compte de la fixation du carbone sur le solide.

Les halogénures de niobium et de tantale ont des tensions de vapeur très importantes :

pour $NbCl_5$, elle est de 778,5 mm Hg à 254° C ;

pour TaF_5 , elle est de 741,7 mm Hg à 238° C.

Cette très grande volatilité explique donc, par une réaction secondaire, la formation de dérivés siliciés, formation qui n'avait pas eu lieu lors des essais avec le magnésium et le calcium.

....

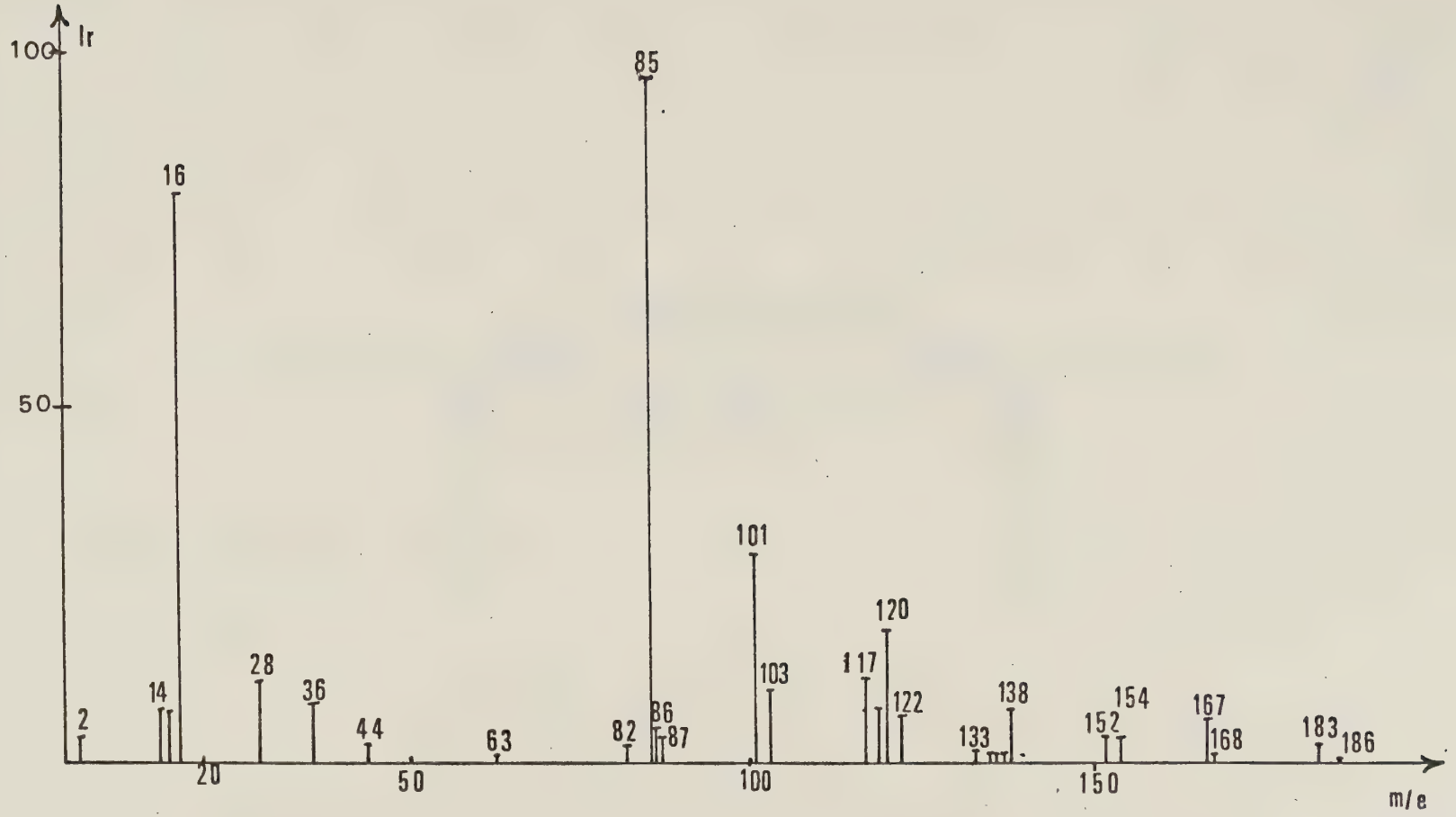


Fig.12 - Spectre de masse apres action de CF_2Cl_2 sur le tantale.

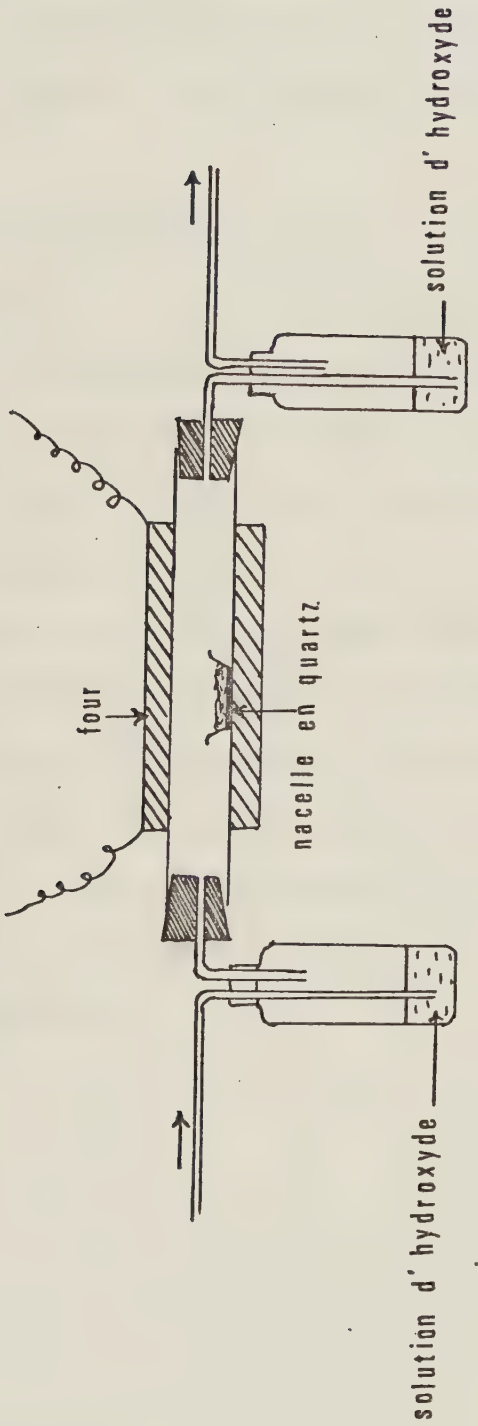

solution d' hydroxyde
de baryum
four
nacelle en quartz
solution d' hydroxyde
de sodium

Figure.13_

C) ZINC ET CADMIUM :

Les expériences précédentes montrent la nécessité d'opérer sur des composés métalliques débarrassés des gaz occlus dont la présence fausse les résultats.

Nous avons donc procédé à des essais comparatifs sur des poudres de zinc et de cadmium avant et après dégazage.

1/ ESSAIS SUR LA POUDRE DE ZINC :

La purification de cette poudre s'effectue par lavage avec l'acide chlorhydrique pour éliminer les oxydes et les carbonates, éventuellement formés, puis par dégazage à 400° C sous vide - température légèrement inférieure à son point de fusion qui est de 419° C.

Le chauffage des ampoules contenant le gaz et la poudre de zinc, s'effectue pendant une demi-heure ou 2 heures à des températures s'échelonnant entre 300° C et 500° C.

La composition des phases gazeuses est résumée dans le Tableau X, et s'avère différente, selon qu'il s'agit d'une poudre métallique débarrassée ou non de ses impuretés gazeuses.

....

PHASE GAZEUSE TERMINALE	Zinc non dégazé : 500° C	Zinc dégazé : 300° C	400° C	500° C 1/2 h.	500° C 2 h.
CF_2Cl_2		+ + +	+	tr.	tr.
H_2	+	+	tr.	tr.	tr.
CH_4	+ + +	+	+	+	+
C_2H_6	+				
CO	+ +	+	+ +	+ +	+ +
$C F_4$ tétrafluorométhane	+	+	+	+	+
Hexafluoroéthane C_2F_6	+			+	+
Octafluoropropane C_3F_8	+			+	+
Perfluorocyclobutane C_4F_8			+	+	+
Perfluorocyclopentane C_5F_{10}				+	+
Perfluorocyclohexène C_6F_{10}			+		
Trifluoroéthane $C_2H_3F_3$	+		+	+	+
Perfluoropentane C_5F_{12}				+	+
Dihydrodécafluorocyclohexane $C_6F_{10}H_2$				+	+

TABLEAU X. Composition de la phase gazeuse après action du CF_2Cl_2 sur le zinc, à différentes températures.

a) Dans l'essai avec la poudre non dégazée (fig. 14), le méthane représente près de 65 % de la phase gazeuse et l'on retrouve aussi de l'hydrogène et de l'éthane ainsi que de l'oxyde de carbone.

Outre du tétrafluorométhane, il y a formation de composés carbofluorés simples, caractérisés par les fragments suivants :

l'hexafluoroéthane : C_2F_6

(par CF_3^+ m/e 69
$C_2F_5^+$ m/e 119)

l'octafluoropropane : C_3F_8

(par CF_3^+ m/e 69
$C_2F_4^+$ m/e 100
$C_3F_7^+$ m/e 169)

et le trifluoroéthane : $C_2H_3F_3$

(par CF_3^+ m/e 69
$C_2F_2H_3^+$ m/e 65
$C_2F\,H_2^+$ m/e 45
CH_3^+ m/e 15
$C_2F_2H_2^+$ m/e 64)

b) Par contre, les essais faits avec le métal purifié et dégazé font état de composés fluorés gazeux plus complexes, et de poids moléculaire supérieur :

à 300° C, la réaction est à peine ébauchée et le Fréon 12 se retrouve en presque totalité, contrairement aux expériences faites à 400° C et 500° C.

Cependant, malgré les soins apportés à la purification et au dégazage du métal, il subsiste quelques traces

....

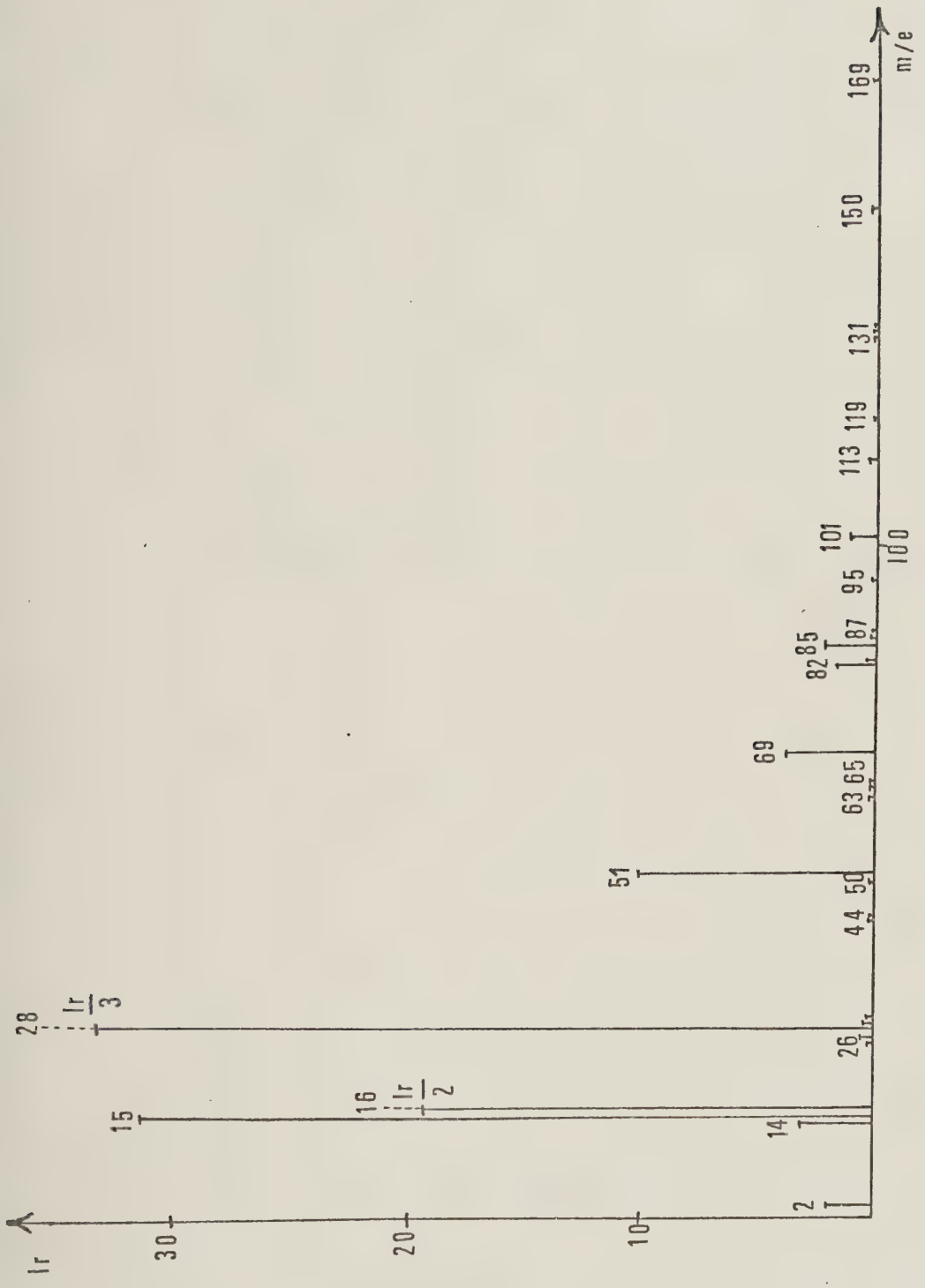


Figure 14_Spectre de masse après action de CF_2Cl_2 sur la poudre de Zinc non dégazée.

d'impuretés gazeuses : c'est ainsi que l'on retrouve de l'hydrogène libre et du méthane, et que l'on explique la formation non négligeable d'oxyde de carbone lors des essais effectués à 400°C ou au-dessus.

Alors qu'à 300° C, seul le tétrafluorométhane est formé, l'élévation de la température favorise la formation de composés fluorés de poids moléculaire supérieur, qui sont plus nombreux dans les essais à 500° C que dans ceux effectués à 400° C.

Ainsi, outre la présence constante de tétrafluorométhane, accompagné d'hexafluoroéthane C_2F_6, d'octaflubropropane C_3F_8 et de trifluoroéthane $C_2H_3F_3$, comme dans le cas du métal non dégazé, il y a mise en évidence de composés perfluorés tels le fluorocyclobutane C_4F_8

($C_2F_4^+$ m/e 100
CF_3^+ m/e 69
$C_3F_3^+$ m/e 93
$C_3F_5^+$ m/e 131)

le perfluorocyclopentane C_5F_{10}

($C_3F_5^+$ m/e 131
$C_4F_7^+$ m/e 181
$C_3F_3^+$ m/e 93
$C_2F_4^+$ m/e 100)

et le perfluoropentane C_5F_{12}

(CF_3^+ m/e 69
$C_2F_5^+$ m/e 119
$C_3F_5^+$ m/e 131
$C_3F_7^+$ m/e 169
$C_4F_7^+$ m/e 181)

....

Notons en plus la formation d'un composé du fluorocyclohexane, le dihydrodécafluorocyclohexane $C_6F_{10}H_2$

($C_3F_4H^+$ m/e 113
$C_4F_6H^+$ m/e 163
$C_3F_3H_2^+$ m/e 95
$C_5F_7H_2^+$ m/e 195)

Etant donné leur très grande instabilité, les pics moléculaires de tous ces composés ne se retrouvent pas dans le spectre de masse (fig. 15).

Tous ces résultats sont confirmés par une étude chromatographique qui nous permet de déterminer le nombre exact de constituants de la phase gazeuse, sans toutefois pouvoir nous en préciser la nature (il faut cependant y ajouter la présence d'hydrogène décelée par le spectromètre de masse, et qui, avec cette méthode, ne peut apparaître). Ainsi, pour la poudre dégazée,

nous obtenons à 300° C. : 4 constituants,
à 400° C. : 7 constituants,
à 500° C. 1/2 h. : 11 constituants,
à 500° C 2 h. : 11 constituants.

Dès 500° C, les résultats s'avèrent identiques pour les expériences comptant un temps de chauffage d'une demi-heure ou de deux heures ; nous en déduisons la grande vitesse de la réaction à cette température.

....

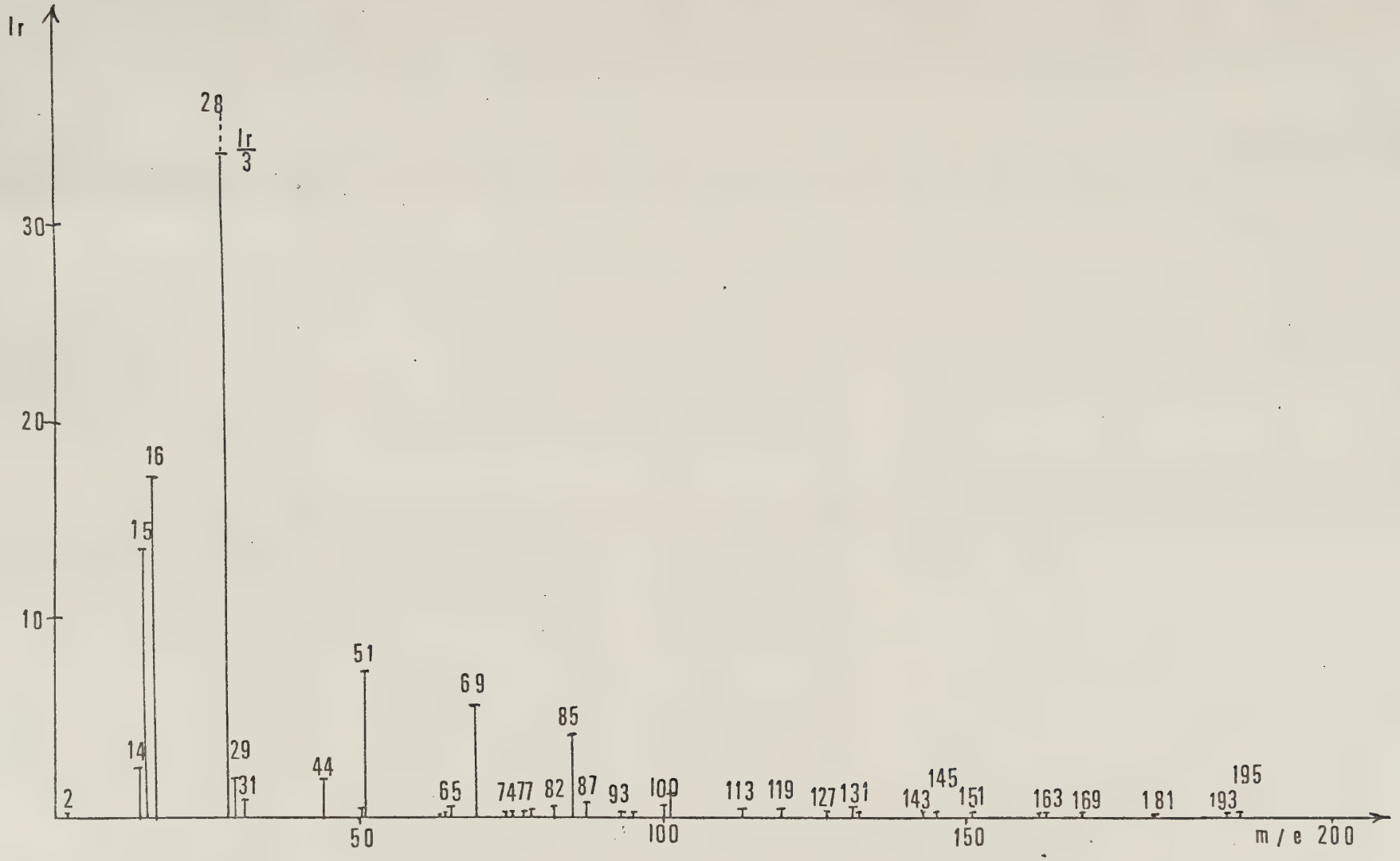


Figure 15_Spectre de masse après action de CF_2Cl_2 sur la poudre de Zinc dégazée. (2 heures à 500°C.)

2/ ESSAIS SUR LA POUDRE DE CADMIUM :

Le dégazage de la poudre de cadmium s'est effectué d'une manière identique à celui de la poudre de zinc mais, dans ce cas, le chauffage sous vide s'est opéré pendant 6 heures à 300° C, le point de fusion du cadmium étant de 321° C.

Les réactions, bien que dissemblables selon que la poudre ait été dégazée ou non, présentent plus d'analogie que dans le cas du zinc. En effet, le cadmium en poudre ne renferme que des traces d'impuretés gazeuses hydrogénées ; il semble bien que seule l'oxydation superficielle du métal peut être gênante, en donnant naissance à une quantité importante d'anhydride carbonique. Les résultats de nos expériences sont rassemblés dans le Tableau XI.

a) A 500° C, la poudre non purifiée forme, outre une forte proportion d'anhydride carbonique, des composés carbofluorés, tels le tétrafluorométhane, CF_4, l'hexafluoroéthane, C_2F_6, et l'octafluoropropane, C_3F_8, précédemment retrouvés dans les réactions avec le zinc.

D'autre part, il y a formation de composés cycliques perfluorés; certains sont saturés tels

le perfluorocyclobutane C_4F_8

($C_2F_4^+$ m/e 100 - $C_3F_5^+$ m/e 131
CF_3^+ m/e 69 - $C_3F_3^+$ m/e 93)

et le perfluorocyclopentane C_5F_{10}

($C_3F_5^+$ m/e 131 - $C_2F_4^+$ m/e 100
$C_4F_7^+$ m/e 181 - $C_3F_3^+$ m/e 93)

....

PHASE GAZEUSE TERMINALE	CADMIUM non dégazé 500° C	CADMIUM dégazé 300° C	CADMIUM dégazé 400° C	CADMIUM dégazé 500° C 1/2 h.	CADMIUM dégazé 500° C 2 h.
CF_2Cl_2		+ + +	+	tr.	tr.
CO_2	+ +	+	+ +	+ +	+ +
CO		+	+ +		
CF_4 Tétrafluorométhane	+	+	+	+	+
C_2F_6 Hexafluoroéthane	+		+	+	+
C_3F_8 Octafluoropropane	+		+	+	+
C_2F_4 Tétrafluoroéthylène				+	+
C_3F_6 Hexafluoropropène				+	+
C_4F_8 Octafluorobutène				+	+
C_4F_8 Perfluorocyclobutane	+			+	+
C_5F_{10} Perfluorocyclopentane	+			+	+
C_6F_{10}=Perfluorocyclohexène	+			+	+
C_4F_6 = Perfluorocyclobutène	+			+	+
$C_4F_6H_2$ = Hexafluorocyclobutane	+			+	+
C_4F_5H = Pentafluorocyclobutène	tr.			tr.	+

TABLEAU XI. Composition de la phase gazeuse après action du CF_2Cl_2 sur le Cadmium.

d'autres sont insaturés, tels

le perfluorocyclohexène C_6F_{10}

($C_4F_6^+$ m/e 162 $C_3F_3^+$ m/e 93
$C_6F_9^+$ m/e 243 $C_4F_5^+$ m/e 143
$C_5F_7^+$ m/e 193 $C_3F_5^+$ m/e 131)

et le perfluorocyclobutène C_4F_6

($C_3F_3^+$ = 93 $C_4F_6^+$ = 162
$C_4F_5^+$ = 143 $C_3F_2^+$ = 74)

Il faut ajouter à tous ces composés perfluorés la présence du 3 H pentafluorocyclobutène C_4F_5H

($C_3F_2H^+$ m/e 75 $C_4F_5H^+$ m/e 144
$C_4F_4H^+$ m/e 125 $C_3F_3^+$ m/e 93
$C_3F_3H^+$ m/e 94)

et de l'hexafluorocyclobutane $C_4F_6H_2$

($C_2F_3H^+$ m/e 82 $C_3F_3H_2^+$ m/e 95
$C_2F_2H_2^+$ m/e 64 $C_3F_2H^+$ m/e 75)

b) Les expériences sur la poudre dégazée montrent la nécessité d'un chauffage à 500° C. pour obtenir une réaction totale entre le difluorodichlorométhane et le cadmium.

α) En effet, à 300° C, il n'apparaît que peu de changement entre la phase gazeuse initiale et la terminale, si ce n'est une légère formation d'anhydride carbonique et de monoxyde de carbone et des traces de tétrafluorométhane.

β) A 400° C, nous retrouvons les mêmes composés que dans les essais à 300° C avec, en plus, les paraffines perfluorées, C_2F_6 et C_3F_8, ayant pour pic de base

....

CF_3^+ m/e 69.

Conjointement, il ne subsiste plus qu'une faible quantité de difluorodichlorométhane.

γ) Si 500° C. semble être la température nécessaire pour que s'effectuent entièrement les échanges phase gazeuse - phase solide, ainsi que dans le cas du zinc, le temps de chauffage peut être diminué ; en effet, la vitesse de réaction est telle qu'après une demi-heure nous obtenons les mêmes résultats qu'après deux heures ; le fluor se combine avec le carbone pour donner naissance à de multiples composés gazeux (fig. 16).

A cette température, les carbures fluorés, formés lors de l'expérience sur la poudre non traitée, se retrouvent tous, à savoir : les paraffines perfluorées, CF_4, C_2F_6 et C_3F_8, et les dérivés cyclaniques C_4F_8, C_5F_{10}, C_6F_{10}, C_4F_6, C_4F_5H et $C_4F_6H_2$.

Mais en plus il y a formation de trois composés insaturés :

le tétrafluoroéthylène C_2F_4

(CF^+ m/e 31 $C_2F_3^+$ m/e 81
$C_2F_4^+$ M^+ 100 CF_2^+ m/e 50)

l'hexafluoropropène C_3F_6

(CF^+ m/e 31 CF_3^+ m/e 69
$C_3F_5^+$ m/e 131 $C_2F_4^+$ m/e 100
$C_3F_6^+$ M^+ 150),

et, enfin, l'octafluorobutène C_4F_8.

Ce dernier a un spectre différent du butane isomère cyclique C_4F_8. Les intensités relatives de $C_3F_3^+$, $C_2F_4^+$ $C_4F_7^+$ sont différentes et permettent ainsi leur identification respective.

....

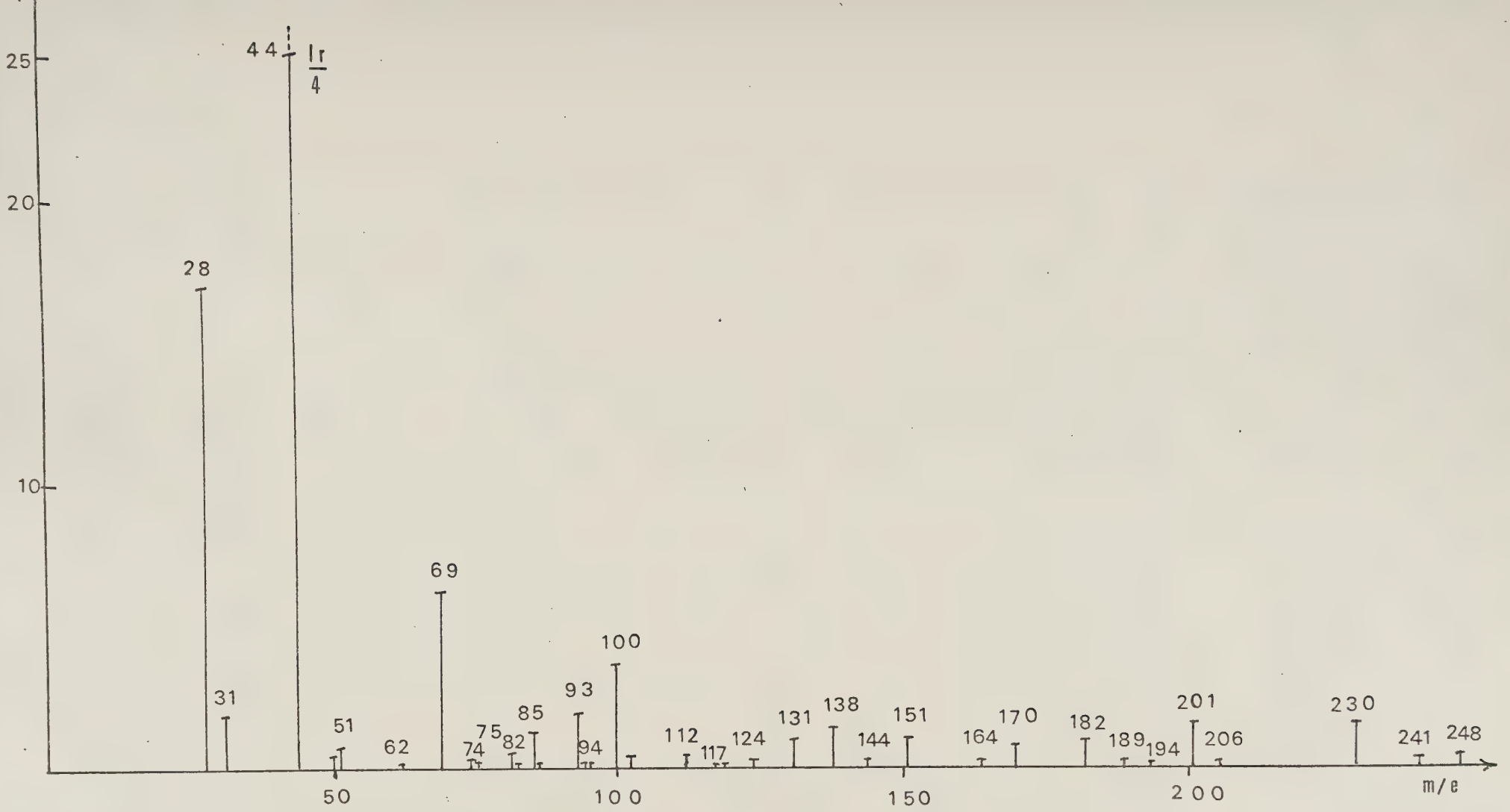


Figure 16—Spectre de masse après action de CF_2Cl_2 sur la poudre de Cadmium dégazée (2 heures à 500°C.)

Dans les expériences précédentes, nous avions décelé la seule présence du perfluorocyclobutane ; dans le cas de l'essai à 500° C avec le cadmium, nous avons en plus un perfluorobutène, sans cependant qu'il nous soit possible de distinguer s'il s'agit de l'octafluorobutène ou de l'iso-octafluorobutène (45). Les trois spectres sont rassemblés dans le Tableau XII.

m/e	Ion de fragmentation	Perfluoro-cyclobutane	Octafluoro-butène	Iso-octa-fluoro-butène
200	$\lceil C_4F_8 \rfloor^+$	0,12	8,78	18,7
181	$\lceil C_4F_7 \rfloor^+$	0,09	12,1	73,3
150	$\lceil C_3F_6 \rfloor^+$		0,35	6,40
131	$\lceil C_3F_5 \rfloor^+$	86,7	100	15
112	$\lceil C_3F_4 \rfloor^+$	0,99	4,75	11,2
100	$\lceil C_2F_4 \rfloor^+$	100	4,62	6,68
93	$\lceil C_3F_3 \rfloor^+$	6,47	13	30
69	$\lceil CF_3 \rfloor^+$	24,6	36,2	100
50	$\lceil CF_2 \rfloor^+$	13,2	7,76	8,55
31	$\lceil CF \rfloor^+$	54,2	72,9	58,9

TABLEAU XII

Spectrogrammes des composés perfluorés : C_4F_8.

Dans le cas des oléfines perfluorées, nous remarquons que le pic de l'ion moléculaire a une intensité relative plus grande que dans le spectre des paraffines perfluorées.

D'autre part, dans le spectre du tétrafluoroéthylène, le pic

....

à la masse 69 dû à l'ion CF_3^+, est petit, car sa formation demande un réarrangement des atomes après le processus d'ionisation.

Des chromatogrammes sont effectués pour dénombrer les constituants de la phase gazeuse et donnent les résultats suivants :

quatre composés dans l'expérience à 300° C,

six dans celle à 400° C et

quatorze dans les essais effectués à 500° C pendant une demi-heure ou deux heures (fig. 17).

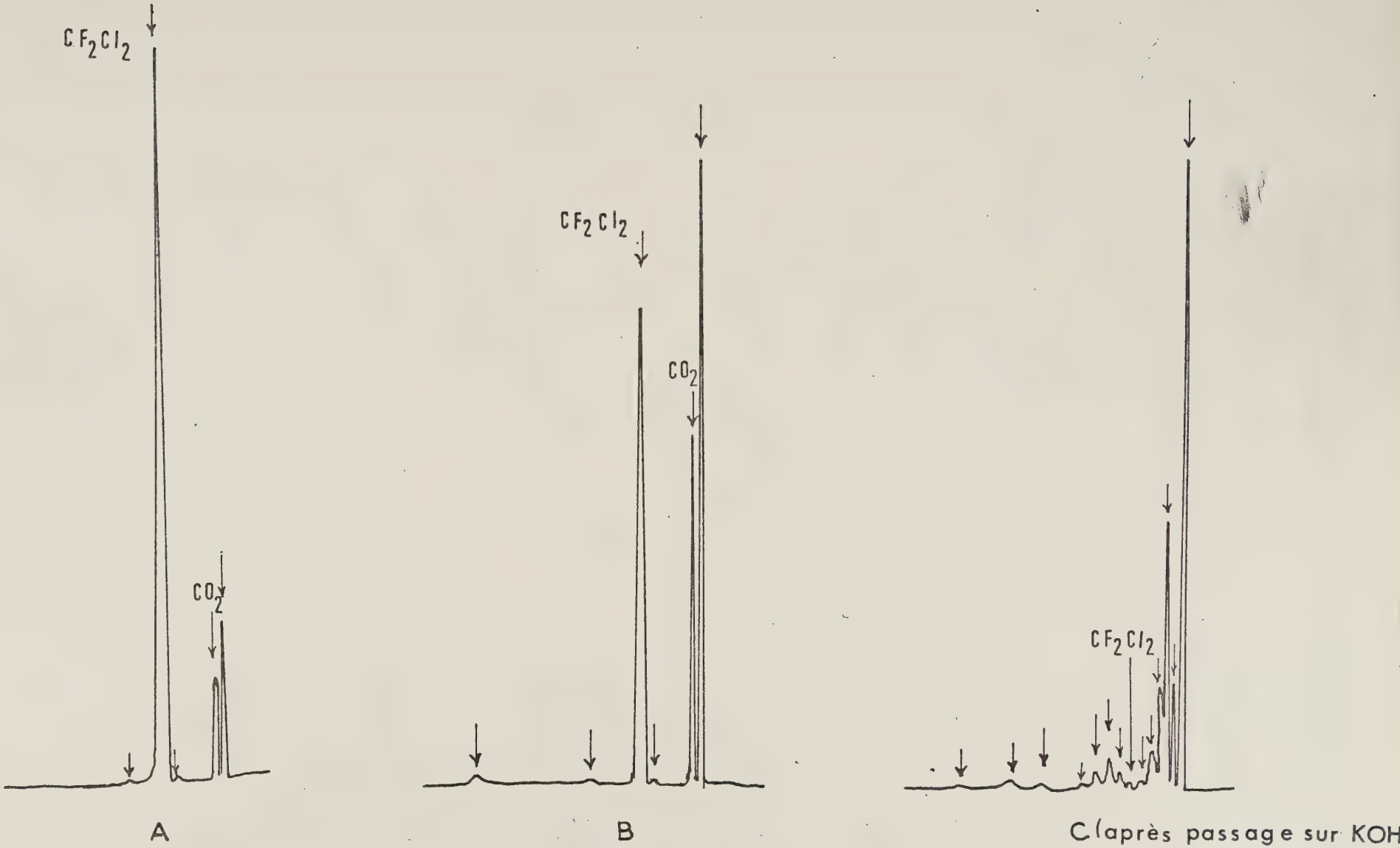


Fig. 17_ Chromatogrammes après action de CF_2Cl_2 sur le Cadmium

A_ 2 heures à 300° C.

B_ " à 400° C

IV. ETUDE COMPARATIVE DE L'ACTION DU DIFLUORODICHLOROMETHANE SUR QUELQUES METAUX ET LEURS ALLIAGES -

A) FER, SILICIUM ET UN ALLIAGE DE FERROSILICIUM :

Une étude comparative est faite à partir de ces trois composés minéraux solides.- Le fer choisi est un fil très mince et le silicium une poudre cristalline. Tous deux ont une pureté correspondant à 99,9 ; le ferrosilicium, lui, est un alliage à 50. 50 %.

Les essais sont effectués à trois températures : 300° C, 400° C, et 500° C, mais la durée de chauffage est de deux heures dans tous les cas.

L'étude du solide se révèle sans intérêt après un chauffage à 300° C ; par contre, la présence de chlorure ferreux et de carbone libre est mise en évidence dans le cas du fer et du ferrosilicium chauffés à 400° C et 500° C. Le fluorure ferreux FeF_2, présent uniquement lors de la réaction avec le fer à 400° C, entre vraisemblablement lui-même en réaction à 500° C en produisant des dérivés du silicium, décrits plus loin.

La phase gazeuse est analysée par spectrométrie de masse, d'une part telle qu'elle est obtenue, d'autre part après absorption sélective de certains groupes de composés, tels les dérivés de silane et du disiloxane ce qui nous permet, dans de nombreux cas, de préciser sur un même fragment, les contributions respectives de deux molécules différentes.

....

Nos expériences montrent nettement qu'un chauffage à 300° C pendant deux heures, ne conduit à aucun échange gaz - solide. A cette température, seul le ferrosilicium ébauche une réaction, mise en évidence par la formation d'acide chlorhydrique et de tétrachlorométhane à l'état de traces, phénomène légèrement accentué à 400° C avec apparition très nette d'hydrogène ; constituant normal des ferrosiliciums, ce dernier est libéré sous l'action de la chaleur et justifie la formation de l'acide chlorhydrique et du méthane à 500° C (46).

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau XIII.

....

	TEMPERATURE DE LA REACTION					
	400° C			500° C		
	Si	Fe-Si	Fe	Si	Fe-Si	Fe
CF_2Cl_2	+ + +	+ + +	+ + +			
H_2		+			+	
HCl	tr.	tr.		+	+	+
CO_2			+	+	+	+ +
$COCl_2$	+			+	+	+
CH_4					+	+
CF_4) (CF_3Cl)	tr.		tr.			tr.
$Cl_2C = CCl_2$	+			+		+ +
CCl_4	+			+		
C_3F_7Cl) (ou $C_3F_6Cl_2$)			+ +			
C_2F_5Cl) (ou $C_2F_4Cl_2$)			+			

TABLEAU XIII. Composition de la phase gazeuse après réaction sur le fer, le silicium et le ferrosilicium.

	400° C			500° C		
	Si	Fe-Si	Fe	Si	Fe-Si	Fe
$SiCl_4$	+ +			+	+ +	
$SiFCl_3$.....	+			+ +	+ +	+ +
SiF_2Cl_2	+			+ +	+ +	+ +
SiF_3Cl	+			+ +	+ +	+ +
SiF_4	+			+		+
$F_3Si-O-SiF_3$	+			+		+
Si_2OF_5Cl) (..... $Si_2OF_4Cl_2$)					+	
$Si_2OF_3Cl_3$) (..... $Si_2OF_2Cl_4$)					+	
Si_2OFCl_5					+	
$C_2SiF_2Cl_4$				+		
$C_2SiF_3Cl_3$				+		
$C_2SiF_4Cl_2$				+		
C_2SiF_5Cl				+		

TABLEAU XIII. Composition de la phase gazeuse après réaction sur le fer, le silicium et le ferrosilicium.
(suite)

1/ A 400° C.

La réactivité est faible à cette température, puisque la phase gazeuse terminale renferme encore 90 % environ de Fréon 12. Les expériences présentent cependant l'intérêt de permettre l'observation des produits initiaux de la réaction.

a) Dans le cas du fer, la spectrométrie de masse révèle seulement la formation de composés fluorés et chlorés du carbone caractérisés par les fragments $\left[C_3F_6Cl\right]^+$, (m/e 185, 187) $\left[C_3F_4Cl\right]^+$, (m/e 147. 149) $\left[C_2F_4Cl\right]^+$, (m/e 135. 137) et $\left[C_2F_3Cl\right]^+$, (m/e 116. 118) attribuables à C_3F_7Cl (ou $C_3F_6Cl_2$) et C_2F_5Cl (ou $C_2F_4Cl_2$).

Les réactions sont les suivantes :

(1) $7\ CF_2Cl_2 + 7\ Fe \rightarrow FeF_2 + 6\ FeCl_2 + 2\ C + C_3F_7Cl + C_2F_5Cl$

(2) $7\ CF_2Cl_2 + 7\ Fe \rightarrow 2\ FeF_2 + 5\ FeCl_2 + 2\ C + C_3F_6Cl_2 + C_2F_4Cl_2$

Corrélativement, on observe la formation de fluorure et de chlorure ferreux.

b) Dans le cas du silicium, les composés du carbone sont exclusivement chlorés ; à savoir : le tétrachlorométhane, CCl_4, et le tétrachloréthylène $Cl_2C = CCl_2$.

Le fluor se retrouve en totalité dans les dérivés du silane représentés principalement par le tétrafluorosilane, SiF_4, le fluorotrichlorosilane, $SiFCl_3$, le difluorodichlorosilane, SiF_2Cl_2, et par des traces d'hexafluorodisiloxane, $F_3SiO\ SiF_3$, et de tétrachlorosilane, $SiCl_4$.

c) Avec le ferrosilicium, il n'y a pratiquement aucune réaction.

....

2/ A 500° C.

Il apparaît que la réactivité du ferrosilicium est intermédiaire entre celle du fer et celle du silicium. Il convient cependant de souligner certaines de nos observations :

a) Les dérivés siliciés formés à partir du fer sont dus à une réaction secondaire entre le fluorure ferreux et la paroi du tube de verre borosilicaté. Cela permet d'expliquer que le fer, et surtout le ferrosilicium, donnent naissance à des dérivés du disiloxane répondant à la formule générale $Si_2OF_xCl_y$ pour $x + y = 6$. Ces dérivés ont été caractérisés par les fragments ionisés suivants :

$\left[Si_2OF\,Cl_4\right]^+ \longrightarrow$ m/e 231. 233. 235. 237.
$\left[Si_2OF_2Cl_3\right]^+ \longrightarrow$ m/e 215. 217. 219.
$\left[Si_2OF_3Cl_2\right]^+ \longrightarrow$ m/e 199. 201. 203
$\left[Si_2OF_4Cl\right]^+ \longrightarrow$ m/e 183. 185.

b) La réaction avec le silicium conduit à la formation de composés chlorofluorés d'une molécule contenant à la fois du silicium et du carbone. Les ions isotopiques de chacun d'eux sont :

M^+ 230 - 232 - 234 $\longrightarrow$ $C_2Si\,F_2Cl_4$.
M^+ 214 - 216 - 218 $\longrightarrow$ $C_2Si\,F_3Cl_3$.
M^+ 198 - 200 - 202 $\longrightarrow$ $C_2Si\,F_4Cl_2$.
M^+ 182 - 184 - $\longrightarrow$ $C_2Si\,F_5Cl$.

C'est le dérivé trichlorotrifluoré qui est le plus abondant.

En tenant compte de nos connaissances actuelles sur les

....

molécules hydrogénées contenant à la fois deux atomes de carbone et un atome de silicium, ces composés peuvent être considérés comme étant des dérivés chlorofluorés du silaalcène.

$$\left[\equiv Si - \underset{|}{C} = \underset{|}{C} \right] \; F_x \; Cl_y \qquad \text{pour } x + y = 6$$

ou du silacyclopropane (ou cyclosilicadicarbane) qui serait un homologue inférieur du silacyclobutane déjà connu.-

$$\left[\begin{array}{c} \\ Si \\ = C \text{———} C = \end{array} \right] \; F_x \; Cl_y \qquad \text{pour } x + y = 6.$$

- Bien que ces nouveaux corps ne représentent pas les constituants majeurs qui se forment lors des réactions à 500° C entre le difluorodichlorométhane et le silicium, leur identification est intéressante car elle fait ressortir l'existence de réactions nouvelles.

....

B) NICKEL, ALUMINIUM ET ALLIAGE DE RANEY :

1/ Essais préliminaires sur l'alliage de Raney -

Les expériences ont tout d'abord porté sur l'alliage de Raney, qui correspond sensiblement à la combinaison Al_2Ni, et titre 52,11 % de nickel. C'est un excellent catalyseur dont le point de fusion est de 1.400° C (47).

Les expériences sont effectuées à différentes températures et les résultats sont consignés dans le Tableau XIV.

	ALLIAGE DE RANEY ($NiAl_2$)				
	300° C 2 h.	350° C 2 h.	400° C 2 h.	500° C 1/2 h.	500° C 2 h.
CF_2Cl_2	+ +	+	tr.		
H_2	+	+ +	+ +	+ + +	+ + +
CO_2	+	tr.	tr.		
C_2H_6		tr.	tr.		
CH_4	+	+ +	+ +	+	+
CF_4	tr.				
CCl_4	tr.			tr.	tr.

TABLEAU XIV

Composition de la phase gazeuse
après réaction sur l'alliage de Raney.

A 300° C, la réaction ne fait que débuter, mais, à température supérieure, le difluorodichlorométhane tend à disparaître alors que de l'hydrogène et du méthane apparaissent.

....

L'existence de ces dérivés hydrogénés nous a amené à rechercher la présence d'impuretés gazeuses retenues par la poudre et libérées éventuellement lors de l'élévation de la température.

Dans ce but, un tube en quartz renfermant l'alliage de Raney est relié à une trompe de Sprengel afin d'y réaliser le vide. Le chauffage est effectué à 500° C pendant deux heures, conditions expérimentales habituelles. Après ce laps de temps, une faible quantité de gaz, libérée par la masse pulvérulente, est extraite à l'aide de la trompe à chute de mercure (fig. 18).

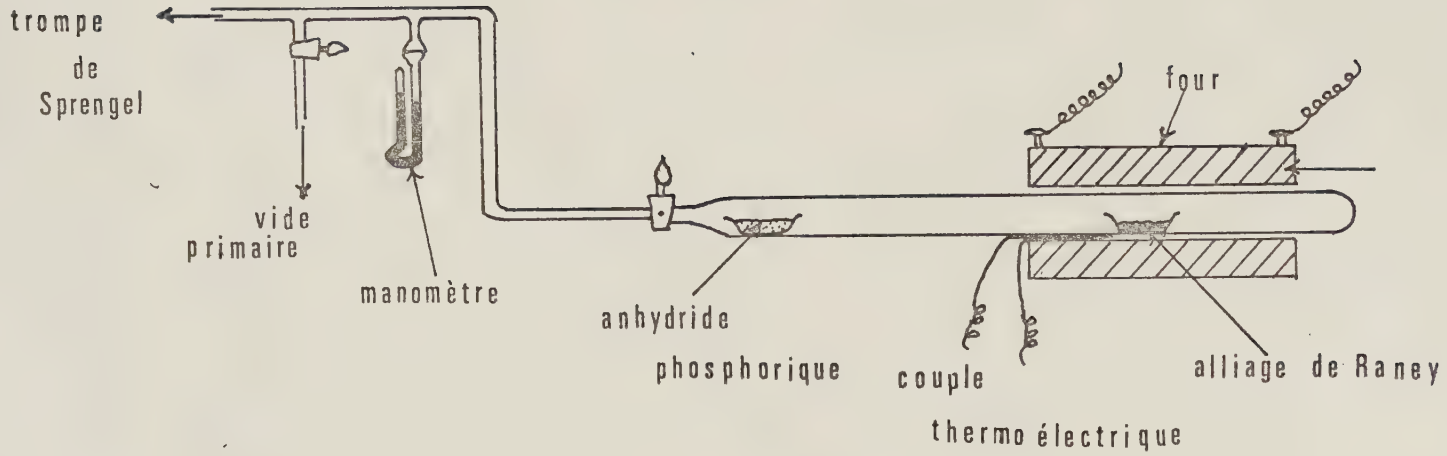
Ces gaz désorbés sont constitués, en grande partie, par de l'hydrogène, accompagné de méthane et de traces d'éthane. L'analyse précise nous donne les proportions suivantes :

H_2 = 79 %
CO_2 = 8 %
CO = 4,3 %
CH_4 = 7,9 %
O_2 = 0,1 %
N_2 = 0,6 %

Des essais effectués sur des poids croissants d'alliage, démontrent bien la constance de la composition de ces gaz (fig. 19).

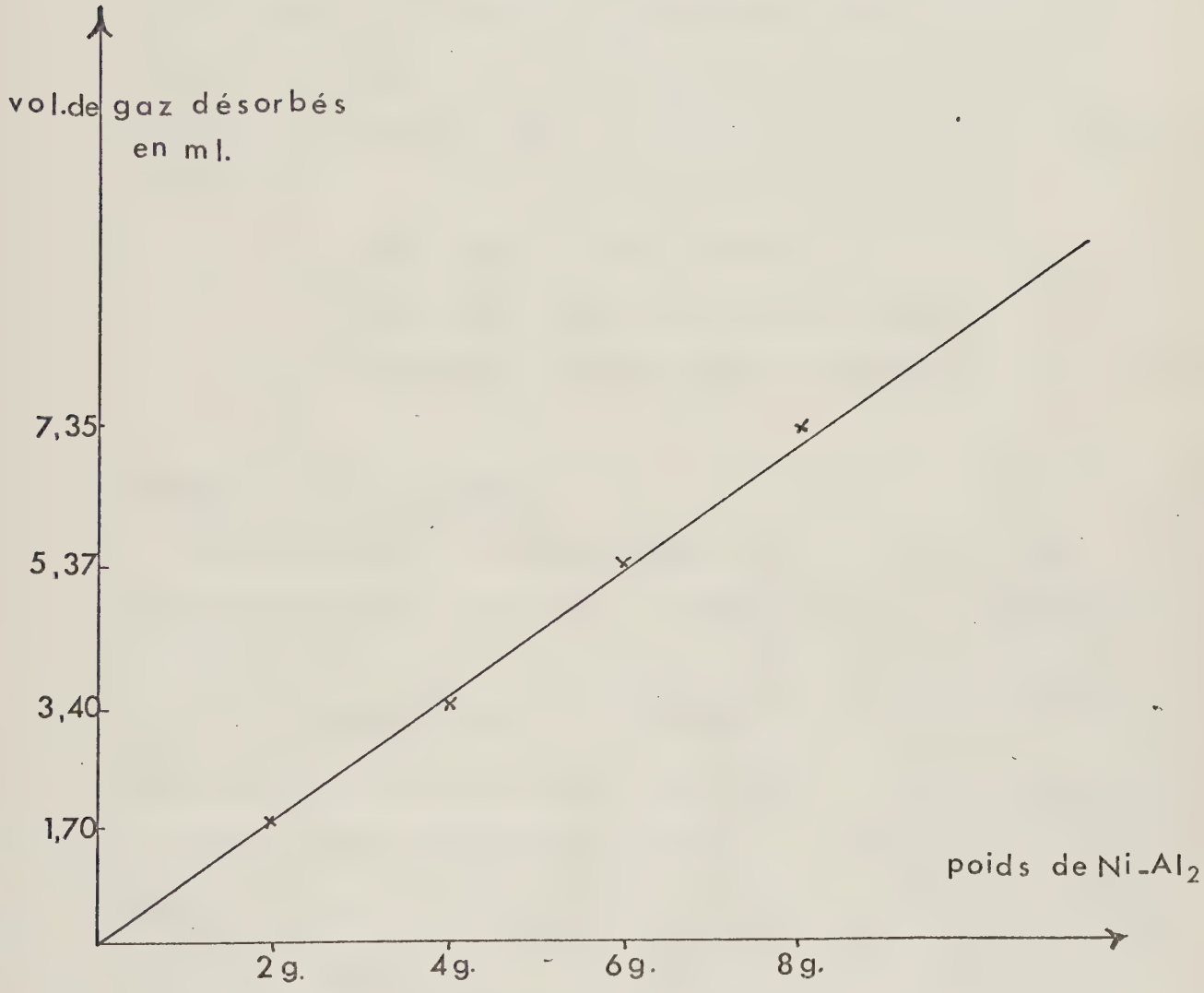
La présence des composés hydrogénés dans les phases gazeuses résultant de l'action du difluorodichlorométhane sur l'alliage de Raney, s'explique donc par la libération de ces gaz occlus ; c'est pourquoi il nous a paru nécessaire de travailler sur des produits débarrassés de ces impuretés afin d'éliminer les réactions parasites.

....



Appareil pour l'extraction des gaz _

Figure 18 _



Gaz désorbés dans l'alliage de Raney-

Figure 19-

2/ Essais comparatifs sur les poudres dégazées -

Dans ce but, des expériences sont effectuées sur l'alliage de Raney et, conjointement, sur des poudres de nickel et d'aluminium, toutes trois débarrassées au préalable des impuretés hydrogénées.

Le dégazage est réalisé par un chauffage sous vide à 500° C, en utilisant l'appareillage décrit ci-dessus (fig. 18) L'extraction des gaz se fait tout au long de la pyrolyse, et la désorption thermique, commençant dès 300° C, est assurée totalement tout en permettant la mesure et l'analyse des gaz recueillis. Leur proportion est respectivement de :

0,85 ml/g pour l'alliage de Raney,
0,98 ml/g pour la poudre de nickel,
et 0,82 ml/g pour celle d'aluminium.

a) Essai avec le nickel :

Une réaction est observée dès 400° C, mais il faut atteindre 500° C pour que la disparition du difluorodichlorométhane soit complète. La phase gazeuse est surtout constituée de dérivés fluorés et fluochlorés du carbone. Le tétrafluorométhane est largement prédominant ; il est accompagné de tétrafluorodichloréthane, $C_2F_4Cl_2$, d'hexafluoropropène, C_3F_6, d'octafluorocyclobutane, C_4F_8, d'hexafluorodichloropropane, $C_3F_6Cl_2$, et, vraisemblablement, de perfluorocyclobutène, C_4F_6. Notons aussi l'existence de tétrafluorosilane, attribuable, comme dans le cas du fer, à l'action secondaire du fluorure de nickel sur les parois de l'ampoule.

A partir du solide, nous pouvons isoler par l'eau une quantité de chlorure de nickel, inférieure à celle que devrait

....

engendrer la totalité du chlore de la prise d'essai de difluorodichlorométhane mis en oeuvre.- De plus, la formation de carbone libre est mise en évidence. De l'ensemble de ces observations, nous déduisons que le nickel fixe préférentiellement le chlore par rapport au fluor.

b) Essai avec l'aluminium :

La réaction n'est perceptible que lors des essais à 500° C. Cependant, elle est encore faible puisque la phase gazeuse, après deux heures de chauffage et en présence d'un grand excès de métal, renferme encore près de 70 % du Fréon 12, le reste étant du tétrachloréthylène, $Cl_2C = CCl_2$.

Dans le résidu solide, nous identifions le chlorure et principalement le fluorure d'aluminium, ainsi que du carbone libre. Nous supposons que le trifluorure AlF_3 forme progressivement une couche protectrice qui s'interpose entre les deux phases et limite ainsi l'action du métal sous-jacent. Contrairement à ce que nous avons observé dans le cas du nickel, il ne se forme pas de tétrafluorosilane et c'est la fixation du fluor qui est prépondérante par rapport au chlore.

Il est à noter que des expériences effectuées sur la poudre d'aluminium non dégazée ont donné lieu à la disparition totale du difluorodichlorométhane. Du méthane et de l'hydrogène sont retrouvés dans la phase gazeuse terminale, ainsi que deux dérivés chlorés ; l'un du carbone : le tétrachlorométhane, l'autre du silicium : le tétrachlorosilane. Cela prouve la fixation totale du fluor sur la poudre métallique, confirmant ainsi nos prévisions (fig. 11).

D'autre part, nous avons décelé la présence de carbure

....

d'aluminium, caractérisé par sa réaction avec l'eau, qui donne naissance à du méthane :

$$C_3Al_4 + 12\ H_2O \longrightarrow 3\ CH_4 + 4\ Al(OH)_3.$$

Opérant sur un mélange à proportions égales de nickel et d'aluminium, nous obtenons, ainsi que nous pouvions nous y attendre, des résultats pouvant être considérés comme une somme de ceux donnés ci-dessus pour l'un et l'autre. Mais il n'en est pas de même avec l'alliage.

c) Essai avec l'alliage de Raney :

La réaction se manifeste dès 300° C et elle est complète en 2 heures à 400° C, et en 30 minutes à 500° C. La totalité du difluorodichlorométhane entre en combinaison sans qu'il y ait formation d'aucun composé gazeux : les ampoules se trouvent alors sous vide.

L'examen du résidu permet d'isoler, d'abord par sublimation sous vide, puis par lixiviation aqueuse, du chlorure de nickel et une quantité moindre de chlorure d'aluminium. Après élimination de l'aluminium en excès par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, et du nickel par l'acide sulfurique dilué additionné d'acide nitrique, un nouveau résidu est obtenu, constitué de fluorure d'aluminium et de carbone libre. En tenant compte de la proportion relative de AlF_3, $NiCl_2$ et $AlCl_3$, nous pouvons considérer, pour un alliage à 52 % de nickel, une réaction principale (1) et une réaction mineure (2).

$$3\ CF_2Cl_2 + NiAl_2\ (\text{excès}) \begin{cases} \nearrow\ 2\ AlF_3 + 3\ NiCl_2 + 3\ C & (1). \\ \searrow\ 2\ AlF_3 + 2\ AlCl_3 + 3\ C & (2). \end{cases}$$

....

En conclusion, les réactions du difluorodichlorométhane avec la poudre de nickel ou d'aluminium sont comparables à celles présentées par d'autres éléments et décrites précédemment ; celles qui sont relatives à l'alliage de Raney offrent, au contraire, un nouvel intérêt en raison de la disparition totale de la phase gazeuse à 500° C (48).

V. ACTION SUR LES OXYDES -

Cette étude est effectuée d'une manière systématique ; les expériences débutent avec les oxydes des éléments les plus usuels, à savoir : ceux des groupes B (cuivre, zinc), pour aboutir au groupe des lanthanides dont les oxydes sont très réfractaires et ont des points de fusion compris entre 2.300° C et 2.400° C, ceux des éléments lourds étant supérieurs à ceux des éléments légers.

Alors que les oxydes des métaux les plus électropositifs sont extrêmement résistants, certains des groupes B se décomposent facilement (exemple : Ag_2O et HgO). Ceci est dû à ce que l'affinité pour les éléments électronégatifs est moindre chez les métaux B que chez les métaux A correspondants.

G R O U P E IB -

A) Oxyde d'argent.

Il possède une chaleur de formation faiblement exothermique :

$$\triangle H_f^\circ = - 7,3 \text{ Kcal.mole}^{-1}.$$

Ses propriétés oxydantes sont dues à son instabilité à des températures où la vitesse de réaction est appréciable, et sa décomposition se fait selon l'équation suivante :

$$Ag_2O \rightleftarrows 2\,Ag + 1/2\,O_2.$$

Cette réaction très lente, mais continue à la température ordinaire, est totale au-dessus de 200° C.

Nos expériences s'effectuant à 500° C, le difluorodichlorométhane se trouve donc réagir sur l'argent métallique,

....

mais cela dans une atmosphère riche en oxygène :

$$4\ Ag + CF_2Cl_2 + O_2 \longrightarrow 2\ AgF + 2\ AgCl + CO_2,$$

contrairement aux essais précédents réalisés avec l'élément seul, l'atmosphère étant alors réductrice.

En effet, dans les réactions avec l'argent, le carbone reste lié au fluor, donnant naissance à de nombreux composés gazeux carbofluorés, tandis que dans le cas de l'oxyde, il se combine avec l'oxygène ; expérimentalement, la quantité d'anhydride carbonique formée est égale à 48 % de la phase gazeuse, le reste étant constitué par le gaz initial qui n'a pu réagir.

L'examen du solide met en évidence la formation de chlorure blanc, AgCl, rassemblé aux extrémités de l'ampoule, et de fluorure jaune pâle, AgF ; celui-ci, qui adhère fortement aux parois, recouvre uniformément le résidu d'argent métallique inattaqué comme si, faisant écran, il avait empêché le gaz d'entrer en contact avec les couches inférieures de la poudre, limitant ainsi la réaction.

Comparativement, la phase solide issue de la réaction avec le métal, ne recèle le fluorure qu'à l'état de traces, la formation de chlorure étant largement prédominante.

B) Oxydes de cuivre.

Dans ce cas, les réactions sont différentes selon la valence du métal.

Avec l'oxyde cuivrique CuO, les échanges ne sont pas complets ; la phase gazeuse terminale est composée pour les deux tiers, d'anhydride carbonique accompagné de traces de tétrafluorométhane, l'autre tiers étant constitué par le gaz polyhalogéné n'ayant pas réagi.

....

Par contre, dans le cas de l'oxyde cuivreux, Cu_2O, la réaction est totale ; à la disparition du difluoro-dichlorométhane correspond la formation stoechiométrique d'anhydride carbonique.

Notons toutefois dans ces essais avec les oxydes de cuivre, la présence de tétrafluorosilane et celle d'hexafluorodisiloxane à l'état de traces ; ainsi peut-on expliquer la prédominance des chlorures sur les fluorures dans la phase solide.

Il faut rapprocher ces réactions de celles effectuées avec les chlorures cuivrique et cuivreux ; dans les deux cas, la réactivité est moindre lorsque le métal est sous la forme oxydée (+ 2).

G R O U P E II B.

Les essais conduits avec les oxydes métalliques de ce groupe, ne présentent aucune analogie entre eux.

Alors qu'il semble n'y avoir eu que très peu de réaction dans le cas de l'oxyde de cadmium, les expériences avec l'oxyde de mercure et surtout l'oxyde de zinc, se révèlent très intéressantes.

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau XV :

PHASE GAZEUSE	Zn O	Cd O	Hg O
CF_2Cl_2		+ +	tr.
CO_2	+ +	+	+ +
CF_4	+	+	+
CF_3Cl	+ +		
CCl_4		tr.	
Dérivés siliciés :			
SiF_4			+
F_6Si_2O			tr.

TABLEAU XV

Composition de la phase gazeuse après réaction sur les oxydes du groupe II B.

La réaction avec l'oxyde de zinc est différente de toutes celles obtenues jusqu'alors. En effet, l'atome de carbone du difluorodichlorométhane entré en réaction, se retrouve exclusivement dans la phase gazeuse, engagé sous trois combinaisons :

....

- l'anhydride carbonique qui représente 45,8 % de la phase gazeuse finale (dosage fait sur la cuve à mercure) ;
- le tétrafluorométhane, CF_4, en faible quantité ;
- et le trifluorochlorométhane, CF_3Cl.
  . Les proportions de celui-ci semblent à peu près équivalentes à celles de CO_2, puisque le rapport de leurs pics de base respectifs $\frac{m/e\ 44}{m/e\ 69} = 1,13$.

Notons cependant que les intensités des courants d'ions ne doivent pas être considérées en valeur absolue, car la valeur est relative par rapport à l'intensité obtenue, après introduction directe sous la pression normale, dans la source d'ionisation.

D'un point de vue stoechiométrique, les réactions sont les suivantes :

$$CF_2Cl_2 + 2\ ZnO \longrightarrow ZnF_2 + ZnCl_2 + CO_2. \quad (1)$$

$$3\ CF_2Cl_2 + 2\ ZnO \longrightarrow 2\ CF_3Cl + CO_2 + 2\ ZnCl_2. \quad (2)$$

$$2\ CF_2Cl_2 + 2\ ZnO \longrightarrow CO_2 + CF_4 + 2\ ZnCl_2. \quad (3).$$

$$6\ CF_2Cl_2 + 6\ ZnO \longrightarrow 3\ CO_2 + ZnF_2 + 5\ ZnCl_2 + 2\ CF_3Cl + CF_4.$$

La résultante des réactions (1), (2), (3), montre bien la formation prédominante du trifluorochlorométhane sur le tétrafluorométhane ; ceci est vérifié par le calcul des pics m/e du spectre de masse, CF_3Cl étant identifié par (m/e 69, m/e 85.87, m/e 50, m/e 35.37) et CF_4 par (m/e 69, m/e 50 et m/2e 34,5) (fig. 20).

La présence dans la phase gazeuse de ces trois seuls constituants est de plus confirmée par un chromatogramme. Dans le solide, le chlorure de zinc se trouve en quantité importante,

....

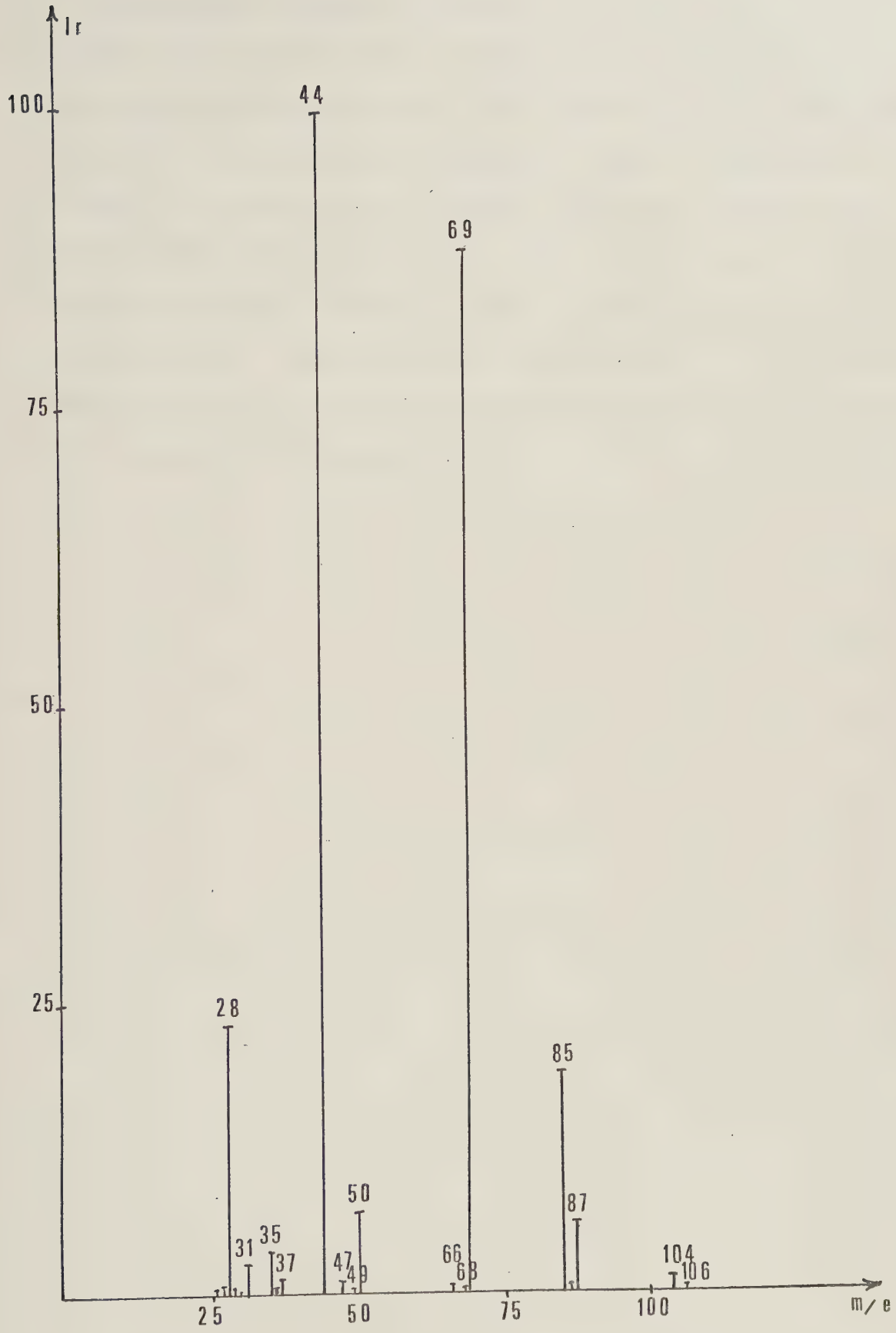


Figure 20 - Spectre de masse après action de CF_2Cl_2 sur l'oxyde de zinc -

alors que le fluorure n'est decelé qu'à l'état de traces.

L'action du difluorodichlorométhane sur l'oxyde de mercure, est analogue à celle qu'il exerce sur la plupart des oxydes. A sa disparition, correspond une formation quasi stoechiométrique d'anhydride carbonique accompagné de tétrafluorométhane. Notons, en plus, la formation par suite de réactions secondaires, de dérivés siliciés, à savoir : le tétrafluorosilane et l'hexafluorodisiloxane à l'état de trace. Corrélativement, la phase solide renferme essentiellement des chlorures et fort peu de fluorures ; ceux-ci ne sont decelés qu'à l'aide de la réaction très sensible au zirconium.

G R O U P E III B.

Les éléments de ce groupe possèdent trois électrons externes et leur valence maximale est donc égale à +3.

Les premiers (exemple, le bore et l'aluminium) ne possèdent que cette valeur, mais les derniers, tels l'indium et le thallium, peuvent faire apparaître aussi la valence + 1 en perdant l'électron le plus externe n. p^1, seul.

Nos essais ont porté sur les oxydes d'indium, In_2O_3, et de thallium, Tl_2O_3.

A leur contact, le difluorodichlorométhane entre totalement en réaction en donnant naissance à de l'anhydride carbonique accompagné de traces de tétrafluorométhane.

Dans le cas de l'oxyde de thallium, il faut noter de plus, la formation de tétrachlorométhane, et de chlorure de carbonyle

Alors que le chlore est caractérisé sous forme de chlorures métalliques, le fluor dont la recherche sur le résidu est négative, se retrouve dans la phase gazeuse combiné au silicium sous forme de tétrafluorosilane.

La vitesse de réaction étudiée en effectuant des essais à des températures inférieures à 500° C, se révèle très faible ; en effet, après un chauffage de 2 heures à 400° C, les deux tiers du Fréon n'ont pas encore réagi.

....

G R O U P E IV B.

Les essais ont porté sur l'anhydride silicique, SiO_2,
l'anhydride germanique, GeO_2,
l'oxyde d'étain, SnO_2,
et sur les oxydes de plomb :
PbO, oxyde jaune de plomb,
PbO_2, bioxyde de plomb,
Pb_3O_4, oxyde rouge de plomb.

A) Les réactions avec les oxydes de germanium et de silicium (la variété choisie pour celui-ci est un quartz), sont beaucoup trop lentes pour que les résultats soient significatifs ; le difluorodichlorométhane se retrouve alors en quasi-totalité, ayan formé, toutefois, de l'anhydride carbonique (représentant 3 % de la phase gazeuse), ainsi que des traces de tétrafluorométhane et de tétrachlorométhane. Le fait que le silicium et le germanium soient étroitement apparentés, explique la similitude de comportement de leurs oxydes.

L'absence de réaction du difluorodichlorométhane avec la silice confirme l'explication donnée précédemment sur l'origine des composés fluorosiliciés gazeux obtenus lors d'expériences précédentes avec divers éléments ou leurs oxydes : en effet, les fluorures métalliques formés dans un premier temps, entrent ensuit en réaction avec les silicates des parois des ampoules.

B) L'oxyde d'étain choisi se trouve dans la nature sous forme de cassitérite, et l'étain y a pour valence 4.

C'est un oxyde indifférent, difficilement attaquable par les acides ; contrairement aux deux précédents, sa réaction est quasi totale avec le gaz polyhalogéné, et il en est de même pour les oxydes de plomb.

....

	SiO_2	GeO_2	SnO_2	PbO	PbO_2	Pb_3O_4
CF_2Cl_2	+ + +	+ + +	tr.	+	+	+
O_2					49 %	21 %
CO_2	3 %	2,8 %	67 %	58 %	23 %	61 %
CF_4	tr.	tr.	+	+	tr.	tr.
CCl_4	tr.	tr.	+			
Composés siliciés :						
SiF_4			27 %			
F_6Si_2O			tr.			

TABLEAU XVI

Composition de la phase gazeuse après action du CF_2Cl_2 sur les oxydes du groupe IV B.

Comme le Tableau XVI l'indique, lors des essais avec l'oxyde d'étain, le difluorodichlorométhane a pratiquement disparu. A côté de l'anhydride carbonique et de traces de tétrafluorométhane et de tétrachlorométhane, il se forme des composés siliciés, dont le tétrafluorosilane, qui représente 27 % de la phase gazeuse terminale.

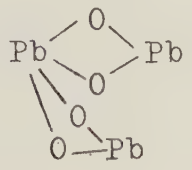
C) Dans le cas des oxydes de plomb, il n'y a pas formation de composés siliciés.

La réaction avec l'oxyde jaune, PbO, ou litharge, donne naissance à de l'anhydride carbonique mais 30 % du gaz initial se retrouvent en fin d'expérience.

Les deux autres oxydes ont un comportement analogue, ce qui

....

s'explique par le fait que l'oxyde rouge de plomb, Pb_3O_4, est considéré comme un oxyde salin résultant de la combinaison de l'oxyde de plomb valence IV PbO_2 avec l'oxyde de plomb valence II PbO



Les réactions avec PbO_2 et Pb_3O_4, bien que partielles, n'en sont pas moins intéressantes ; elles s'accompagnent, outre la formation d'anhydride carbonique, d'une importante libération d'oxygène représentant dans le cas du bioxyde de plomb, 49 % de la phase gazeuse, et l'équation de la réaction est :

$$2\ PbO_2 + CF_2Cl_2 \longrightarrow PbF_2 + PbCl_2 + CO_2 + O_2 \quad (1).$$

L'examen de la phase solide de ces oxydes de plomb révèle la présence de fluochlorures à côté des chlorures et des fluorures formés.

En plus de la réaction (1), il y a donc :

$$2\ PbO_2 + CF_2Cl_2 \longrightarrow 2\ PbFCl + CO_2 + O_2,$$

et, dans le cas de l'oxyde rouge :

$$2\ Pb_3O_4 + 3\ CF_2Cl_2 \longrightarrow PbF_2 + PbCl_2 + 4\ PbFCl + 3\ CO_2 + O_2.$$

Il est vraisemblable qu'il y ait, en outre, formation d'oxychlorure.

La formation de dérivés siliciés, qui prend effet lors des essais avec l'oxyde d'étain et non avec les oxydes de plomb, peut s'expliquer par les tensions de vapeur, non négligeables pour les halogénures de l'étain, mais nulles pour ceux de plomb.

$SnCl_2$ = 100 mm Hg à 493° C. PbF_2 = 10 mm Hg à 904° C.

$SnCl_4$ = 760 mm Hg à 113° C. $PbCl_2$ = 1 mm Hg à 547° C.

....

G R O U P E V B.

Dans cette famille, le caractère métallique des derniers éléments est encore plus accentué que chez ceux qui terminent les familles précédentes. La stabilité des composés halogénés augmente parallèlement au caractère métallique et nous observons une progression dans les réactions avec le difluorodichlorométhane.

Il n'y a pratiquement aucun échange avec les anhydrides arsénieux, et très peu avec les anhydrides antimonieux et antimoniques.

Par contre, avec l'oxyde de bismuth, Bi_2O_3, nous constatons la disparition totale du gaz initial et la formation d'anhydride carbonique, et de tétrafluorométhane à l'état de traces ; le spectre de masse révèle, de plus, la présence du fragment $\left[C_2F_4Cl\right]^+$ provenant du tétrafluorodichloréthane, $C_2F_4Cl_2$.

....

G R O U P E VI B.

Des trois éléments, sélénium, tellure et polonium, nous n'avons étudié que les oxydes des deux premiers, en raison de la radioactivité du dernier.

Dans ce groupe, au fur et à mesure que l'atome s'alourdit, l'électronégativité décroît ; ainsi le soufre est fortement négatif, alors que le tellure l'est peu et se comporte souvent comme un métal : de fait, ses halogénures ont quelques propriétés salines et leurs points de fusion et d'ébullition sont élevés.

Le difluorodichlorométhane en contact avec ces oxydes, entre totalement en réaction, et les résultats sont consignés dans le Tableau XVII.

PHASE GAZEUSE	SeO_2	TeO_2
CF_2Cl_2	-	tr.
CO_2	+ + +	+ + +
CF_4	-	tr.
Composés siliciés:		
SiF_4	+	+
F_6Si_2O	tr.	tr.
Phase solide :		
Chlorures	+ + +	+ + +
Fluorures	tr.	tr.

TABLEAU XVII

Composition des phases gazeuse et solide, après action du CF_2Cl_2 sur SeO_2 et TeO_2.

Ainsi qu'il est indiqué dans ce tableau, la disparition du gaz initial conduit à la formation stoechiométrique d'anhydride carbonique qui se révèle être le seul composé

....

carboné dans le cas de l'oxyde de sélénium, alors qu'il est accompagné de traces de tétrafluorométhane, dans le cas de l'oxyde de tellure.

Il faut signaler, de plus, la présence non négligeable de tétrafluorosilane accompagné d'hexafluorodisiloxane.

L'examen de la phase solide met en évidence des chlorures - formés en quantité importante, alors que les fluorures ne le sont qu'à l'état de traces.

....

G R O U P E S VIII et VII A.

Seuls les principaux éléments ont été choisis, à savoir : le manganèse, le fer, le cobalt et le nickel.

Parmi les différents oxydes de ces éléments métalliques, certains sont très oxydables (MnO, FeO), d'autres de manipulation délicate (Mn_2O_7), aussi n'avons-nous retenu que :

le bioxyde de manganèse, MnO_2,
l'oxyde salin de manganèse, Mn_3O_4,
le sesquioxyde de fer, Fe_2O_3,
l'oxyde de cobalt, CO_3O_4,
et l'oxyde de nickel, Ni O.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau XVIII.

	MnO_2	Mn_3O_4	Fe_2O_3	CO_3O_4	Ni O
CF_2Cl_2	+	+	-	+	+ +
CO_2	68 %	42 %	74 %	53 %	22 %
CF_4	tr.	tr.	+	+	+
CF_3Cl	+	+			
CCl_4		tr.			
Composés siliciés : SiF_4			22,1 %		
m/e 85 / m/e 44	0,117	0,62	0	0,72	2,94

TABLEAU XVIII

Composition de la phase gazeuse après action du CF_2Cl sur des oxydes de manganèse, de fer, de cobalt et de nickel.

....

A) Si nous considérons les essais sur les oxydes de manganèse, la réaction du difluorodichlorométhane nous apparaît plus complète avec le bioxyde qu'avec l'oxyde salin ; en effet, dans le premier cas, la formation d'anhydride carbonique est plus importante puisqu'elle représente 68 % de la phase gazeuse et, inversement, la quantité de gaz polyhalogéné n'ayant pas réagi est moindre.

Dans les deux cas, l'étude du spectre de masse nous montre une forte intensité du pic m/e 69 correspondant au fragment $\left[CF_3\right]^+$, intensité due à deux contributions distinctes : celle du tétrafluorométhane et celle, plus importante, du trifluorochlorométhane.

Le dosage surla cuve nous fait connaître exactement les quantités d'anhydride carbonique, mais ne nous permet pas de déterminer dans le gaz restant après les différentes absorptions, les proportions respectives de difluorodichlorométhane et des composés produisant $\left[CF_3\right]^+$. Ces dérivés halogénés représentent 23 % de la phase gazeuse totale dans le cas de l'essai avec le bioxyde de manganèse : la comparaison des intensités de leurs pics de base respectifs, en spectrométrie de masse, permet d'évaluer approximativement à 50 % de ces gaz résiduels, la part du Fréon 12, puisque :

$$\text{pour } Mn_3O_4 \quad \frac{m/e\ 85}{m/e\ 69} = 1{,}07,$$

$$\text{et } MnO_2 \quad \frac{m/e\ 85}{m/e\ 69} = 1{,}03.$$

B) Dans le cas de l'oxyde ferrique, le pic m/e 85 n'est dû qu'à la contribution du tétrafluorosilane issu de réaction secondaire. Aussi le rapport $\frac{m/e\ 85}{m/e\ 44}$ établi après élimination des dérivés siliciés, égale zéro. Avec l'oxyde de cobalt, la réaction se révèle plus lente et cette régression est encore plus marquée avec l'oxyde de nickel.

....

Bien que le fer, le cobalt et le nickel présentent d'étroites ressemblances et forment un groupe homogène dit " groupe du fer ", ils réagissent différemment dans le cadre de nos expériences, et nous observons une réactivité décroissante dans l'ordre : fer, cobalt, nickel.

Pour tous ces éléments étudiés, l'analyse de la phase solide met en évidence la présence de fluorures et de chlorures, sans qu'il nous soit possible de préciser les états d'oxydation du manganèse dans les halogénures formés.

....

G R O U P E VI A.

Les oxydes mis en oeuvre sont : les trioxydes de molybdène et de tungstène en raison de leur stabilité à 500° C et l'oxyde chromique, Cr_2O_3, ou sesquioxyde de chrome. L'anhydride chromique, CrO_3 , instable à la température d'expérience, n'a pas été utilisé car sa décomposition aurait libéré assez d'oxygène pour provoquer une transformation notable de la phase gazeuse, dénaturant les résultats.

$$2\ CrO_3 \rightleftarrows Cr_2O_3 + 3/2\ O_2.$$

De même, l'oxyde chromeux (état d'oxydation + 2) n'a pas été davantage testé, car il s'oxyde avec facilité.

Les essais effectués avec ces oxydes (Cr_2O_3, MoO_3, WO_3), permettent un échange pratiquement total entre les phases gazeuse et solide , puisque, en fin d'expérience, le difluorodichlorométhane ne subsiste plus qu'à l'état de traces : conséquence de sa transformation quasi stoechiométrique en anhydride carbonique. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau XIX, et nous remarquons encore dans ces essais, la présence pratiquement constante du tétrafluorométhane, caractérisé par les fragments ionisés suivants : ($CF_2^+ \longrightarrow$ m/e 50. $CF_3^+ \longrightarrow$ m/e 69 et m/2e 34,5) et correspondant à environ 0,5 % du gaz total. Dans le cas de l'oxyde de chrome et celui de tungstène, il y a en plus formation de traces de chlorure de carbonyle, $COCl_2$ (m/e 63 - 65 et m/e 98 - 100 - 102).

Le rapport des masses (m/e 85) (m/e 44) permettant d'évaluer l'intensité des réactions, est calculé à partir des spectres de masse des phases gazeuses débarrassées des produits siliciés, dont la formation est constante dans ces trois expériences.

....

	Cr_2O_3	MoO_3	WO_3
CF_2Cl_2	tr.	tr.	tr.
CO_2	+ + +	+ + +	+ + +
$COCl_2$	tr.		tr.
CF_4	+	+	+
$\frac{m/e\ 85}{m/e\ 44}$	0,0135	0,0514	0,00778
Composés siliciés :			
SiF_4	+	+	+
SiF_3Cl	tr.	tr.	tr.
SiF_2Cl_2	tr.		tr.
$SiFCl_3$	tr.		
$F_3SiOSiF_3$	tr.	tr.	tr.

TABLEAU XIX

Composition de la phase gazeuse après action du CF_2Cl_2 sur Cr_2O_3, MoO_3 et WO_3.

Outre la présence prédominante de tétrafluorosilane, des traces d'hexafluorodisiloxane (F_3. Si. O . Si . F_3) et de trifluorochlorosilane (SiF_3Cl), sont notées. Le difluorodichlorosilane, SiF_2Cl_2, absent de la réaction avec l'oxyde de molybdène, est formé dans les deux autres cas et du fluorotrichlorosilane, $SiFCl_3$, apparaît en présence d'oxyde de chrome, alors que des traces de pentafluorochlorodisiloxane sont détectées avec l'oxyde de tungstène.

....

L'étude des phases solides nous permet de caractériser la présence du chlore sous forme de chlorures et d'oxychlorures métalliques, alors que celle du fluor se retrouve exclusivement dans la phase gazeuse sous forme de dérivés fluorosiliciés. Ainsi, dans le cas de l'oxyde de chrome, les réactions semblent être les suivantes :

$$2\ Cr_2O_3 + 3\ C\ Cl_2F_2 \longrightarrow 3\ CO_2 + 2\ CrCl_3 + 2\ Cr\ F_3.$$

$$4\ CrF_3 + 3\ SiO_2 \longrightarrow 3\ SiF_4 + 2\ Cr_2O_3.$$

Le chlorure chromique a été facilement identifié ; par contre, dans le cas des oxydes de molybdène et de tungstène, nous avons mis en évidence des oxychlorures : d'une part, l'oxychlorure de molybdène, MoO_2Cl_2, produit blanc, se sublimant facilement en tablettes minces, transparentes et qui, chauffé, noircit au contact des vapeursd'ammoniac ; d'autre part, dans le cas du tungstène, de l'oxydichlorure, WO_2Cl_2 et de l'oxytétrachlorure, $WOCl_4$, de formations le plus souvent simultanées (22).

L'étude au microscope montre les feuillets jaune-clair de l'oxydichlorure qui, insoluble dans les solvants organiques usuels, se solubilise dans l'ammoniaque ; l'oxytétrachlorure qui cristallise sous forme de tablettes rougeâtres donne, par chauffage, des vapeurs rouges.

La formation d'oxychlorures dans le cas des oxydes de tungstène (WO_3), de molybdène (MoO_3), et non dans le cas de l'oxyde chromique Cr_2O_3, nous paraît relever de l'explication suivante :

De façon générale, les halogénures métalliques correspondant aux diverses valences de l'élément, sont d'autant plus stables que la valence est plus faible. Ainsi, dans le cas des halogénures inférieurs, on n'observe aucune formation d'oxyhalogénures ; la dismutation en oxyde et halogénure est donc, dans

....

ce cas, favorisée.

Au contraire, dans le cas des halogénures supérieurs, l'instabilité est telle que la formation d'oxyhalogénures devient prépondérante. La figure 21 donne le diagramme des chaleurs de formation des oxydes, halogénures et oxyhalogénures du chrome et rend compte de ce mécanisme (49).

....

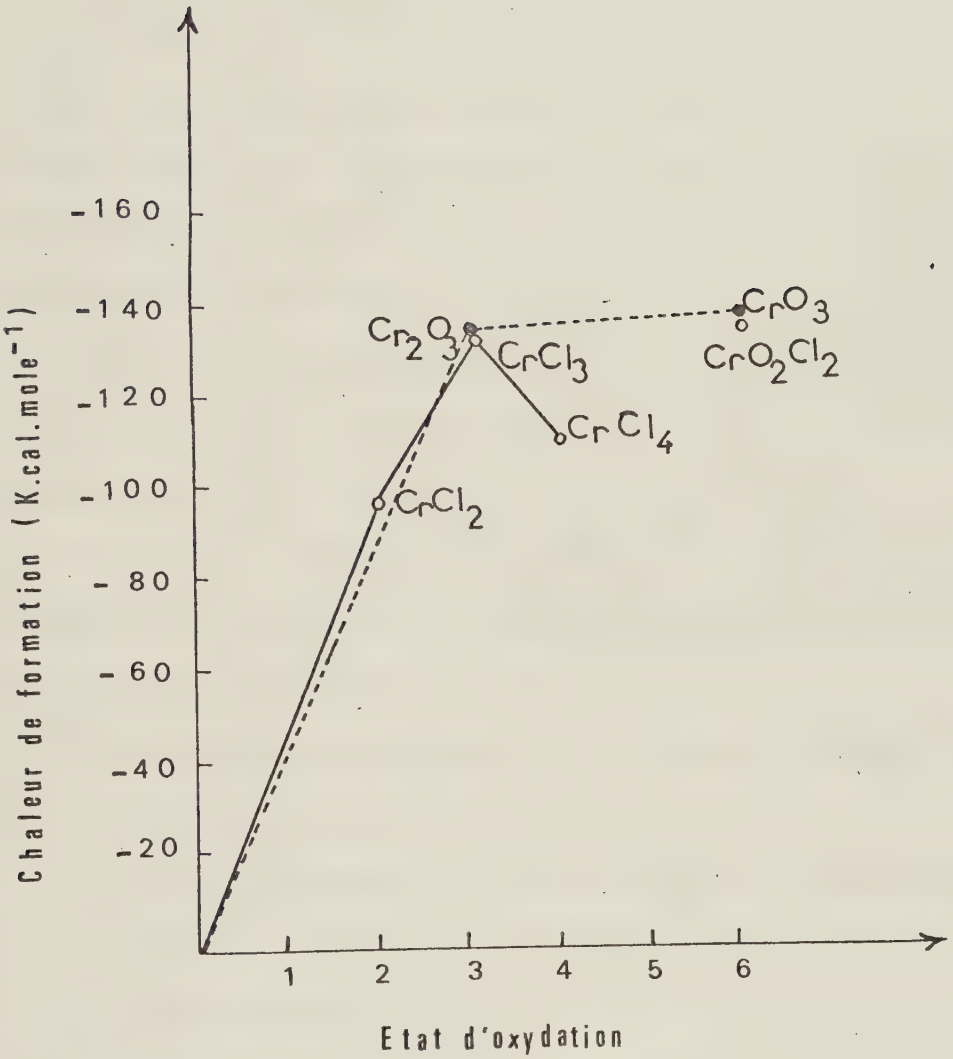


Fig_21. Chaleurs de formation d'oxychlorures comparées à celles d'oxydes et de chlorures au même état d'oxydation.

G R O U P E V A.

Les composés du tantale et du niobium sont normalement à l'état + 5 représentant l'état d'oxydation le plus élevé du groupe et les oxydes M_2O_5 ont un caractère nettement acide. Par contre, le vanadium est engagé dans ses différents composés avec les états d'oxydation + 2, + 3, + 4, + 5 ; lors de nos essais, l'anhydride vanadique V_2O_5 a été seul utilisé.

Dans les expériences effectuées avec ces trois oxydes, nous constatons en fin de réaction la disparition totale du difluorodichlorométhane avec formation quasi stoechiométrique d'anhydride carbonique accompagné, sauf dans le cas de l'oxyde de vanadium, d'une faible proportion de chlorure de carbonyle, $COCl_2$ (m/e 63-65 et m/e 98-100). Des traces de tétrafluorométhane sont retrouvées dans tous les essais.

Par réaction secondaire à partir des dérivés fluorés, nous observons la formation de nombreux composés halogénés et oxygénés du silicium, à savoir :

a) du tétrafluorosilane et de l'hexafluorodisiloxane, dans tous les cas ;

b) du trifluorochlorosilane, SiF_3Cl, et du difluorodichlorosilane, SiF_2Cl_2, en présence des oxydes de niobium et de tantale ;

c) puis, avec Ta_2O_5,
   - du tétrachlorosilane, $SiCl_4$,
   - du fluorotrichlorosilane, $SiFCl_3$
   - et du pentafluorochlorodisiloxane, $F_3SiOSiF_2Cl$.

Des essais sont effectués avec les oxydes de niobium et de tantale à différentes températures et permettent de suivre l'évolution de la réaction (fig. 22, 23, 24).

....

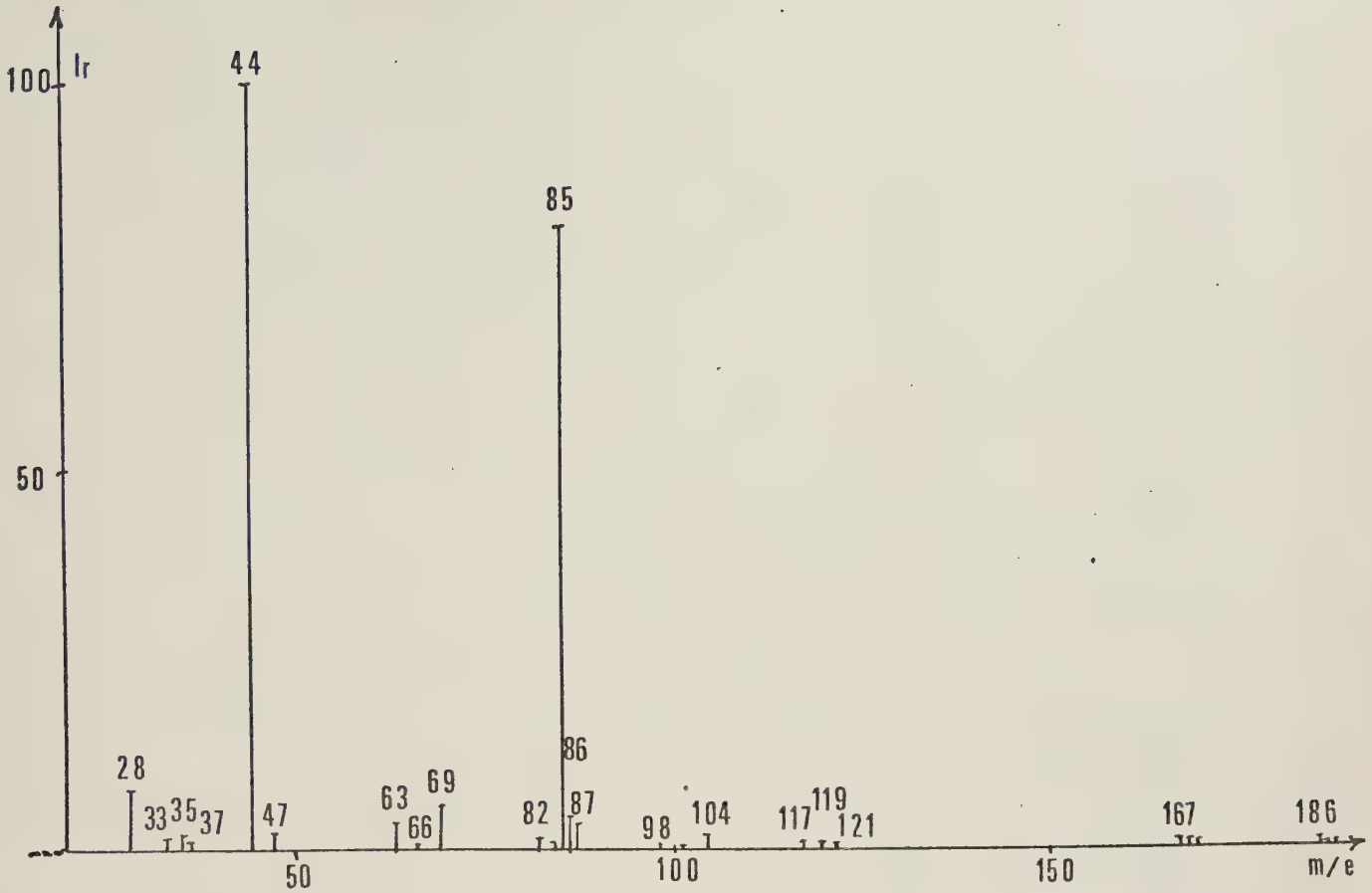


Fig. 22_Spectre de masse après action de CF_2Cl_2 sur Ta_2O_5.

(2 heures à 300°C.)

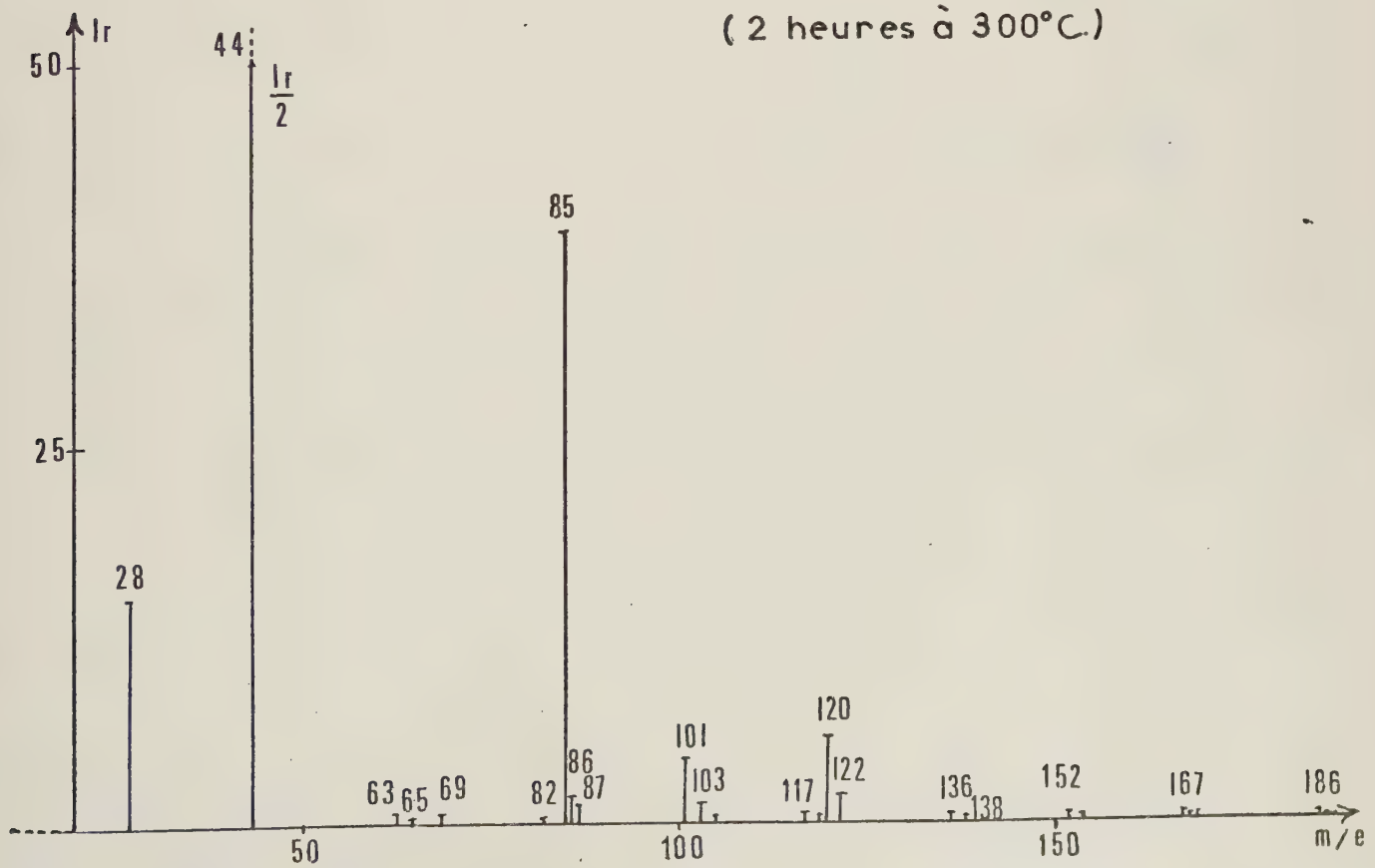


Fig. 23_Spectre de masse après action de CF_2Cl_2 sur Ta_2O_5.

(2 heures à 400°C.)

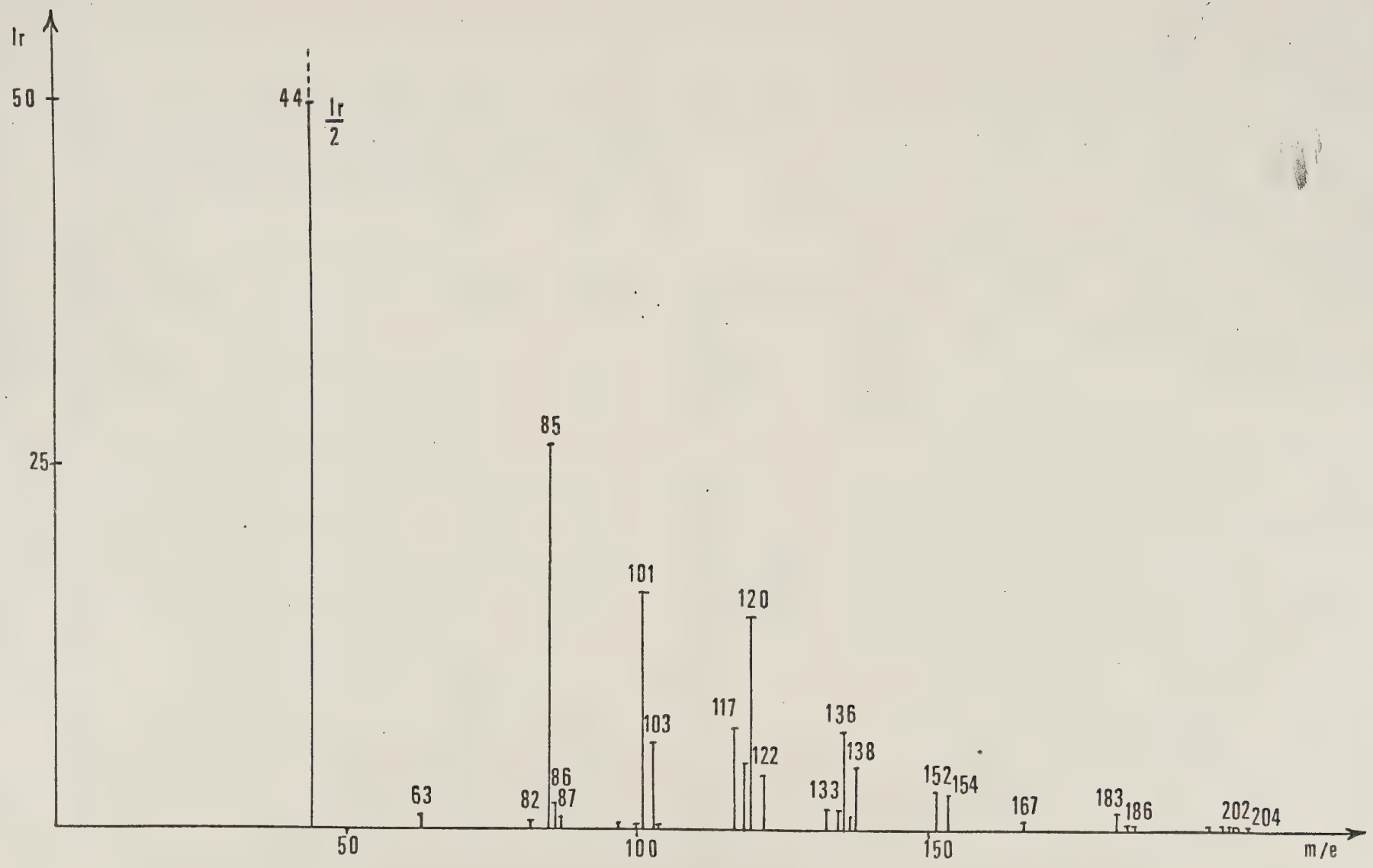


Fig. 24_Spectre de masse après action de CF_2Cl_2 sur Ta_2O_5 (2 h. à 500°C.)

Dans le cas de l'oxyde de tantale, l'étude des spectres de masse représentés dans le Tableau XX nous fait constater que la vitesse de réaction est très grande puisqu'un chauffage à 300° C pendant deux heures permet un échange total gaz - solide. Le tétrafluorosilane est formé dès cette température, alors que les autres composés siliciés ne prennent naissance qu'au cours des essais à 400° C et 500° C; conjointement, les proportions des composés carbonés tels le tétrachlorométhane, CCl_4 et le tétrafluorométhane, CF_4, diminuent.

L'examen de la phase solide met en évidence la présence d'oxyhalogénures. Ainsi, pour le tantale, il se forme du TaO_2F et l'oxyde de niobium donne naissance à un oxychlorure, $NbOCl_3$, vraisemblablement accompagné d'oxyfluorure.

	Ta_2O_5		
	300° C	400° C	500° C
CO_2	+ +	+ + +	+ + +
$COCl_2$	+	+	+
CF_4	+	tr.	tr.
CCl_4	+	+	
SiF_4	+ +	+ +	+ +
SiF_3Cl		+	+
SiF_2Cl_2		+	+
$SiFCl_3$		+	+
F_6Si_2O	+	+	+
F_5ClSi_2O		+	+
$SiCl_4$			+

TABLEAU XX

Composition de la phase gazeuse après réaction avec l'oxyde de tantale à différentes températures.

Dans le cas de l'oxyde de vanadium, à côté du fluorure formé, VF_3, nous notons la présence de l'oxytrichlorure, $VOCl_3$, particulièrement caractéristique ; c'est un liquide mobile jaune-clair qui se trouve réparti en gouttelettes le long des parois de l'ampoule.

Comme nous l'avons remarqué dans les expériences précédentes, la formation d'oxyhalogénures est favorisée lorsque l'état d'oxydation de l'élément est élevé. Ainsi, dans le cas du niobium et du tantale (état d'oxydation + 5), les halogénures sont extrêmement volatils puisque la tension de vapeur

de TaF_5 est de : 741,7 mm Hg à 238° C ,

et celle de $NbCl_5$ est de : 778,5 mm Hg à 254° C.

....

G R O U P E IV A.

Ce groupe comporte des métaux caractérisés par l'existence de l'état d'oxydation normal + 4, correspondant à un léger pouvoir oxydant. Les oxydes MO_2, sont insolubles et ont un point de fusion élevé.

Les essais effectués donnent lieu à deux réactions distinctes :

A) Dans le cas des oxydes de titane, de zirconium et d'hafnium, la disparition totale du difluorodichlorométhane s'effectue en donnant conjointement naissance à de l'anhydride carbonique accompagné de tétrafluorométhane à l'état de traces, ainsi que de tétrafluorodichloroéthane en présence de TiO_2.

La phase gazeuse terminale comporte aussi des dérivés siliciés, à savoir :

- du tétrafluorosilane, du trifluorochlorosilane et de l'hexafluorodisiloxane, dans tous les essais ;
- du difluorodichlorosilane, seulement en présence des oxydes d'hafnium et de zirconium, ce dernier donnant naissance, de plus, à du fluorotrichlorosilane.

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau XXI, et la disparition du pic m/e 85 dans le spectre de masse, après élimination des dérivés siliciés, confirme l'entrée en réaction de la totalité du gaz initial.

....

	TiO_2	ZrO_2	HfO_2
	500° C	500° C	500° C
CF_2Cl_2	-	-	-
CO_2	+ + +	+ + +	+ + +
CF_4	tr.	tr.	tr.
$C_2F_4Cl_2$	tr.		
Composés siliciés :			
SiF_4	+	+	+
SiF_3Cl	tr.	tr.	tr.
SiF_2Cl_2		tr.	tr.
$SiFCl_3$		tr.	
F_6Si_2O	tr.	tr.	tr.

TABLEAU XXI

Composition de la phase gazeuse après réaction sur TiO_2, ZrO_2 et HfO_2.

B) Les essais avec l'oxyde de thorium mettent en évidence la transformation stoechiométrique du gaz fluochloré en anhydride carbonique ; hormis un peu de chlore libre, absorbé sur le mercure lors du transvasement, ce composé est le seul constituant de la phase gazeuse.

Les expériences sont effectuées à différentes températures et les résultats obtenus sont exposés dans le Tableau XXII.

	ThO_2					
	150° C	200° C	250° C	300° C	400° C	500° C
CF_2Cl_2	+ + +	+ +	+ +	tr.	-	-
CO_2	tr.	+	+ +	+ + +	+ + +	+ + +
CF_4	tr.	tr.	tr.	tr.		
$\frac{m/e\ 85}{m/e\ 44}$	62,6	3,58	1,002	0,001	0	0

TABLEAU XXII

Composition de la phase gazeuse
après action du CF_2Cl_2 sur ThO_2.

D'après ce tableau, il est clair que dans le cas de cet oxyde, la réaction débute dès les basses températures, mais sa vitesse est trop faible pour la conclure à son terme en deux heures, ce qui est possible dès 300° C : le rapport des masses m/e 85, m/e 44 tend alors vers zéro et prouve la facilité avec laquelle s'opère l'échange gaz - solide dès cette température.

Dans la poudre, nous avons mis en évidence de manière précise la formation importante de fluorure ThF_4, ainsi que celle du chlorure $ThCl_4$, accompagné d'un peu d'oxychlorure $ThOCl_2$; ce dernier est aisément séparé du chlorure en mettant à profit son insolubilité dans l'alcool éthylique.

L'action du difluorodichlorométhane sur cet oxyde est d'ailleurs un mode de préparation connu du tétrafluorure de thorium, ThF_4, que l'on obtient alors anhydre et pur, et pouvant servir

à fabriquer le métal nécessaire à l'énergie atomique.

Les auteurs (15) notent alors la réaction suivante :

$$ThO_2 + 2\ CF_2Cl_2 \rightleftharpoons ThF_4 + 2\ COCl_2 \qquad (1),$$

mais ils soulignent cependant une réaction secondaire :

$$ThO_2 + 2COCl_2 \rightleftharpoons ThCl_4 + 2\ CO_2 \qquad (2).$$

L'élimination du tétrachlorure, indésirable, s'effectue en opérant avec un excès de gaz :

$$ThCl_4 + 2\ CF_2Cl_2 \rightleftharpoons ThF_4 + 2\ CCl_4.$$

- Dans le cadre de nos expériences, il n'y a pas d'excès du Fréon 12, aussi la réaction observée est-elle la résultante des réactions (1) et (2),

$$2\ ThO_2 + 2\ CF_2Cl_2 \longrightarrow ThF_4 + ThCl_4 + 2\ CO_2.$$

Il convient de noter que le Fréon 12 sert seulement d'agent fluorurant et chlorurant, puisqu'il n'y a pas nécessité de réduction, à l'encontre du cas du trioxyde d'uranium, UO_3. Ceci permet d'expliquer la possibilité d'opérer à une température peu élevée, avec cependant une vitesse de réaction très grande.

....

G R O U P E III A.

Les éléments de ce groupe possèdent des propriétés chimiques voisines de celles des alcalino-terreux et sont très électro-positifs. Ce sont des métaux peu abondants, rencontrés surtout à l'état d'oxydes appelés " terres rares ".

Les éléments de cette famille et les composés qui en dérivent présentent entre eux de grandes analogies.

Sous le terme de Lanthanides, sont compris les éléments allant du lanthane au lutécium, situés tous dans une même case du tableau périodique. Bien que l'yttrium soit dans une case différente, la quasi-identité de ses propriétés avec certains lanthanides, conduit à étudier ensemble ces métaux, qui sont alors groupés sous la même dénomination, à savoir, les " éléments des terres rares " (50). Les oxydes qui ont fait l'objet de ce travail peuvent être classés de la façon suivante :

a) Oxyde d'yttrium, Y_2O_3.

b) Groupe cérique :

Oxyde de lanthane, La_2O_3
Oxyde de cérium, CeO_2
Oxyde de praséodyme, Pr_2O_3
Oxyde de néodyme, Nd_2O_3
Oxyde de samarium, Sm_2O_3
Oxyde d'europium, Eu_2O_3

c) Groupe yttrique :

Oxyde de gadolinium, Gd_2O_3
Oxyde de terbium, Tb_2O_3
Oxyde de dysprosium, Dy_2O_3
Oxyde d'holmium, Ho_2O_3
Oxyde d'erbium, Er_2O_3
Oxyde d'ytterbium, Yb_2O_3
et Oxyde de lutécium, Lu_2O_3.

....

Obtenus par calcination des sels insolubles, carbonates ou oxalates, ils ont en général pour formule M_2O_3. Des trois oxydes dont les éléments sont susceptibles d'exister à l'état tétravalent : cérium, praséodyme, terbium, seul l'oxyde de cérium, Ce_2O_3, ainsi préparé, ne peut être exposé à l'air sans subir une oxydation rapide, objectivée par la formation transitoire d'oxydes bleus, précurseurs de CeO_2, terme final de l'oxydation.

Tous nos essais se font sur des oxydes déshydratés dont le métal présente l'état 3+, excepté celui du cérium qui présente l'état 4+.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau XXIII.

	CF_2Cl_2	CO_2	$COCl_2$	CF_4	CCl_4
Y_2O_3	90,7	6,55	-	tr.	-
La_2O_3	tr.	93,1	-	tr.	-
CeO_2	-	98,9	-	tr.	-
Pr_2O_3	89	10,5	-	tr.	tr.
Nd_2O_3	99,5	tr.	-	tr.	-
Sm_2O_3	-	92,5	-	tr.	-
Eu_2O_3	99,5	tr.	-	tr.	-
Gd_2O_3	-	95,5	-	tr.	-
Tb_2O_3	tr.	92,3	-	tr.	-
Dy_2O_3	-	93	tr.	tr.	tr.
Ho_2O_3	tr.	89	tr.	tr.	tr.
Er_2O_3	-	95,5	# 1,0	tr.	# 3,0
Yb_2O_3	-	92,7	tr.	tr.	tr.
Lu_2O_3	-	92,7	tr.	tr.	-

TABLEAU XXIII. Composition centésimale de la phase gazeuse après réaction sur les oxydes de terres rares.

....

Il est à remarquer que les pourcentages indiqués ont été obtenus après dosage sur la cuve à mercure. L'examen de ce tableau conduit aux observations suivantes :

a) Dans certains cas, (avec La_2O_3 et Sm_2O_3 , par exemple) la teneur en anhydride carbonique est nettement inférieure à 100 %, alors que le difluorodichlorométhane a entièrement réagi ; cet écart s'explique par une formation non négligeable d'acide chlorhydrique, en raison de la déshydratation incomplète de l'oxyde ; l'identification de cet acide se fait sur le spectre de masse et son dosage s'effectue sur la cuve à mercure par absorption sur l'eau.

Ainsi, pour l'oxyde d'ytterbium, la proportion de HCl est de : 6,4 % ;

pour l'oxyde de lutécium, elle est de : 7,23 % ;

et pour l'oxyde de terbium, elle est de : 4,1 %.

b) En plus du tétrafluorométhane dont la présence constante représente environ 0,5 % de la phase gazeuse terminale, nous décelons des traces d'oxyde de carbonyle dans les essais avec les oxydes des éléments les plus lourds, à savoir, ceux du groupe yttrique (exception faite pour Gd_2O_3 et Tb_2O_3). Enfin, du tétrachlorométhane est formé en présence des oxydes de praséodyme, de dysprosium, d'erbium et d'ytterbium.

c) Comme l'indiquent les résultats, il ne se produit aucune réaction secondaire des fluorures métalliques, et il n'y a pas formation de dérivés siliciés, exception faite cependant dans le cas de l'oxyde d'yttrium où du trichlorosilane, $SiHCl_3$ est retrouvé.

Par sa configuration électronique, l'yttrium ne peut être considéré comme faisant partie du groupe des lanthanides ;

....

cela est cependant insuffisant pour expliquer sa faible réactivité à l'égard du difluorodichlorométhane, puisque des oxydes de lanthanides ont eux-mêmes révélé une inertie presque totale, quel que soit le groupe considéré ; ainsi, l'oxyde de néodyme et de praséodyme dans le groupe cérique et l'oxyde d'europium dans le groupe yttrique.

d) Dans le groupe cérique, nous observons des réactions pratiquements complètes avec les oxydes de lanthane, de cérium et de samarium, puisque la phase gazeuse ne renferme plus de difluorodichlorométhane et que le carbone se retrouve sous la forme d'anhydride carbonique, tandis que les atomes de fluor et de chlore sont fixés sur le solide pour donner les halogénures ou oxyhalogénures correspondants.

e) Les oxydes du groupe yttrique, soumis à l'expérimentation, réagissent de même ; l'action du Fréon 12 sur les trioxydes de gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, ytterbium et lutecium, peut être représentée, comme celles des trioxydes de lanthane et de samarium, selon les formules (1) et (2) correspondant respectivement à la formation des halogénures et à celle des oxyhalogénures. -

(1) $2\ Me_2O_3 + 3\ CF_2Cl_2 \longrightarrow 3\ CO_2 + 2\ MeCl_3 + 2\ MeF_3$.

(2) $2\ Me_2O_3 + CF_2Cl_2 \longrightarrow CO_2 + 2\ MeOCl + 2\ MeOF$.

Dans les deux cas, ces réactions se produisent donc sans variation de volume de la phase gazeuse.

Etant donné la bonne réactivité du difluorodichlorométhane sur les oxydes de terres rares en général, il nous a semblé possible d'abaisser la température de réaction et, dans ce but, plusieurs essais ont été effectués en utilisant l'oxyde cérique.

....

	CeO_2		
	300° C	400° C	500° C
CF_2Cl_2	+ +	+ +	
CO_2	tr.	+	+ +
CF_4	tr.	tr.	tr.
$COCl_2$		+	
CCl_4		tr.	
$\frac{m/e\ 85}{m/e\ 44}$	69,5	6,28	0,001

TABLEAU XXIV

Composition de la phase gazeuse après réaction à différentes températures avec l'oxyde de cérium.

Comme l'indique le Tableau XXIV, à 300° C, la réaction est très faible et se traduit par la formation de traces d'anhydride carbonique et de tétrafluorométhane. La composition de la phase gazeuse est pratiquement identique dans les essais à 400° C avec légère augmentation des composés gazeux formés, accompagnés alors de chlorure de carbonyle et de tétrachlorométhane à l'état de traces. Il faut atteindre une température de 500° C pour que nous constations la disparition complète du difluorodichlorométhane, avec une formation sensiblement correspondante d'anhydride carbonique, ainsi que de traces de tétrafluorométhane.

L'examen du résidu solide confirme la fixation du chlore et du fluor, sans qu'il ne nous soit possible de préciser la nature exacte des halogénures ou oxyhalogénures qui ont pris naissance. ....

L'intensité de la réaction évaluée en établissant le rapport des masses m/e 85, m/e 44, est pratiquement nulle à 300° C et n'atteint son maximum qu'à 500° C : la teneur en difluorodichlorométhane n'ayant pas réagi est alors équivalente à 0,1 %.

- D'après ces résultats, nous constatons que, contrairement à l'oxyde de thorium qui réagit entièrement avec le gaz dès 300° C - (bien que dans ce cas aussi, il s'agisse d'échange total gaz - solide) , il est nécessaire de maintenir une température de 500° C. pendant deux heures pour obtenir le rendement maximum de la réaction.

Toutes ces expériences ont été faites sur des oxydes déshydratés et nous avons pensé faire disparaître les caractères distinctifs de certains d'entre eux en opérant à partir d'oxydes non soumis au préalable à la dessiccation : dans ce but, des essais sont alors effectués sur les oxydes de néodyme et de samarium.

1° - Avec l'oxyde de néodyme :

- s'il s'agit de la poudre déshydratée, il n'y a pratiquement aucune réaction ;
- avec l'oxyde non soumis au préalable à la dessiccation, le "Fréon" 12 peut réagir, et le rapport des masses $\frac{\text{m/e } 85}{\text{m/e } 44}$ passe de 27,2 à 0,097.

2° - Avec l'oxyde de samarium :

- s'il y a eu dessiccation préalable, la formation d'anhydride carbonique correspond à 92,5 % de la phase gazeuse ;
- dans l'autre cas, CO_2 ne représente plus que 83 %, cette diminution correspondant à une formation importante d'acide chlorhydrique.

....

Ce pourcentage d'anhydride carbonique différent, bien que les réactions avec Sm_2O_3 soient totales dans les deux cas, ne change en rien le rapport existant entre le CF_2Cl_2 et le CO_2 formé ; il existe en effet dans l'ampoule contenant les oxydes hydratés, une surpression notable, décelée lors de l'ouverture du tube, et correspondant à un volume gazeux final supérieur au volume du gaz introduit ; la différence est due à la formation importante d'acide chlorhydrique gazeux, pouvant atteindre jusqu'à 15 %, et favorisée par la présence de traces d'eau.

Il n'en reste pas moins que la totalité du carbone (moins 0,5 %) se retrouve sous forme d'anhydride carbonique, en fin de réaction : d'où l'intérêt de telles observations en vue d'applications analytiques (51).

....

C H A P I T R E VI

DISCUSSION DES RESULTATS

I. VARIATION EN FONCTION DE LA NATURE DU COMPOSE MINERAL -

A) - HALOGENURES.

Les chaleurs de réactions sont égales à la différence entre les énergies de dissociation des liaisons qui sont détruites et de celles qui sont formées ; nous pouvons alors écrire, en relation avec nos essais de l'action du "Fréon" 12 sur les halogénures de zinc ou d'aluminium :

(1) $CF_2Cl_2 + ZnF_2 \rightleftharpoons ZnCl_2 + CF_4$.

$$\Delta H^\circ_f = \Delta H_{CF_4} + \Delta H_{ZnCl_2} - \Delta H_{ZnF_2} - \Delta H_{CF_2Cl_2} =$$

$$- 17{,}5 \text{ Kcal.mole}^{-1}.$$

ou bien :

(2) $CF_2Cl_2 + ZnCl_2 \rightleftharpoons ZnF_2 + CCl_4$.

$$\Delta H^\circ_f = \Delta H_{ZnF_2} + \Delta H_{CCl_4} - \Delta H_{CF_2Cl_2} - \Delta H_{ZnCl_2} =$$

$$- 2 \text{ Kcal.mole}^{-1}.$$

....

Ces calculs montrent que les réactions sont légèrement exothermiques et ont une faible vitesse, la première s'effectuant relativement plus facilement que la seconde.

Or, en pratique, l'action du "Fréon" 12 sur les chlorures est rapide, et l'explication peut relever de deux faits :

1° - Les poudres métalliques renferment des traces d'eau ; la réaction devient alors :

(3) $CF_2Cl_2 + ZnCl_2 + 2\,H_2O \rightleftharpoons CO_2 + ZnF_2 + 4\,HCl.$

$$\Delta H_f^\circ = \Delta H_{CO_2} + \Delta H_{ZnF_2} + \Delta H_{4HCl} - \Delta H_{CF_2Cl_2} - \Delta H_{ZnCl_2} - \Delta H_{2H_2O}.$$

$$\Delta H_f^\circ \text{ Kcal.mole}^{-1} = -94,05 - 187,9 - 88,24 + 112 + 94,4 + 115,6 ,$$

$$\text{d'où } \Delta H_f^\circ = -48,19 \text{ Kcal.mole}^{-1}.$$

Le faible pouvoir énergétique du tétrachlorométhane explique le fait que la réaction (3) est plus exothermique que la réaction (2).

Dans le cas du chlorure d'aluminium très réactif, la différence est encore plus nette ; d'une part nous avons :

(4) $3\,CF_2Cl_2 + 2\,AlCl_3 \rightleftharpoons 3\,CCl_4 + 2\,AlF_3.$

$$\Delta H_f^\circ = -30,1 \text{ Kcal.mole}^{-1},$$

et d'autre part :

(5) $3\,CF_2Cl_2 + 2\,AlCl_3 + 4\,H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 2\,COCl_2 + 8\,HCl + 2\,AlF_3.$

$$\Delta H_f^\circ = -273,93 \text{ Kcal.mole}^{-1}.$$

....

Les valeurs de $\triangle H$ que nous avons calculées, correspondent à l'état standard et ne peuvent donc être qu'extrapolées ; dans le cas ci-dessus, elles montrent que même déshydratée, la poudre de chlorure d'aluminium donne lieu à une réaction vive.

2° - La cinétique de la réaction dépend des valeurs relatives des énergies d'activation, et influe notablement.

Enfin, expérimentalement, tout se passe comme si la liaison Zn - F (ou Al - F), plus énergétique que Zn - Cl (ou Al - Cl), n'était rompue en présence du difluorodichlorométhane, qu'à une vitesse très faible, même à 500° C. Toutefois, le fluorure d'antimoine SbF_3, qui réagit directement avec les silicates des parois par ses atomes de fluor, conduit,en présence du gaz, à du trichlorure d'antimoine.

B) - HYDRURES METALLIQUES.

Ces composés sont très réducteurs, et la réaction extrêmement énergétique est totale dès 300° C.

$$2\ H_2Ca + CF_2Cl_2 \rightleftharpoons CH_4 + CaCl_2 + CaF_2.$$

$$\triangle H_f^\circ = - 295,98\ \text{Kcal.mole}^{-1}.$$

Cette forte tendance à former les halogénures apparaît par comparaison des énergies de liaison.

Energie de liaison Kcal/mole	Energie de liaison Kcal/mole	Energie de liaison Kcal/mole
Al - H = 67	Ca - H = 39	Li - H = 67
Al - F = 147	Ca - F = 73	Li - F = 137
Al - Cl = 118	Ca - Cl = 64	Li - Cl = 115

....

C) - METAUX et NON METAUX.

Le schéma de la réaction semble simple :

$$Me_2 + CF_2Cl_2 \rightleftharpoons MeF_2 + MeCl_2 + C$$

ainsi dans le cas de l'argent :

$$2\,Ag_2 + CF_2Cl_2 \rightleftharpoons 2\,AgF + 2\,AgCl + {}^1/2\,C_2.$$

$$\Delta H_f^\circ = - 45{,}72 \text{ Kcal.mole}^{-1}.$$

(Notons que la molécule C_2 est une molécule diatomique homonucléaire dont la liaison a une grande énergie de dissociation E.D. = 150 Kcal/mole).

Expérimentalement, trois cas semblent devoir être considérés :

a) La liaison métal - fluor est très forte : des fluorures métalliques se retrouvent alors en fin de réaction (exemple, avec l'aluminium : Al - F = 147 Kcal/mole).

b) Le fluorure métallique formé dans un premier temps est peu stable,
   - soit par suite d'une faible énergie de liaison, (dans le cas de l'étain : Sn - F = 76 Kcal/mole) ;
   - soit à cause d'un point de fusion très bas et d'une pression de vapeur élevée - (pour TaF_5 : F = 96,8°C, et la tension de vapeur = 741,7 mm Hg à 238° C.)

   Il y a alors combinaison avec le silicium des parois et apparition de tétrafluorosilane dont la formation est très exothermique.

c) Enfin, lorsque le fluor produit avec le carbone la liaison la plus énergétique parmi toutes les liaisons possibles, la formation des chlorures est favorisée et

....

et de nombreux dérivés carbofluorés gazeux prennent alors naissance. C'est le cas des métaux du groupe II B, à savoir : le zinc, le cadmium et le mercure.

Deux caractéristiques contribuent simultanément à ce résultat :

α) Le potentiel d'ionisation :

Il mesure l'énergie minimale nécessaire pour arracher complètement un électron à un atome. Dans les éléments indiqués ci-dessus, le potentiel d'ionisation est très élevé (fig. 25).

	PI_1
Zn	= 9,391 eV
Cd	= 8,991 eV
Hg	= 10,43 eV (52).

β) L'affinité électronique :

C'est l'énergie dégagée lorsqu'un atome capte un électron supplémentaire pour donner un anion. Or celle du fluor est inférieure à celle du chlore,

pour F : AE = 3,45 eV et pour Cl : AE = 3,61 eV.

Ce dernier se combine alors plus facilement, a fortiori quand la liaison C - F est énergétique et que l'élément métallique s'ionise difficilement.

Enfin, la tendance de certains métaux à s'unir préférentiellement à l'un ou l'autre de ces halogènes (fig. 11) apparaît surtout dans les essais avec les alliages.

En effet, dans le cadre de nos expériences, l'action du difluorodichlorométhane s'exerce sur la poudre métallique en excès ; cela explique la mise en évidence simultanée de chlorure et de fluorure.

....

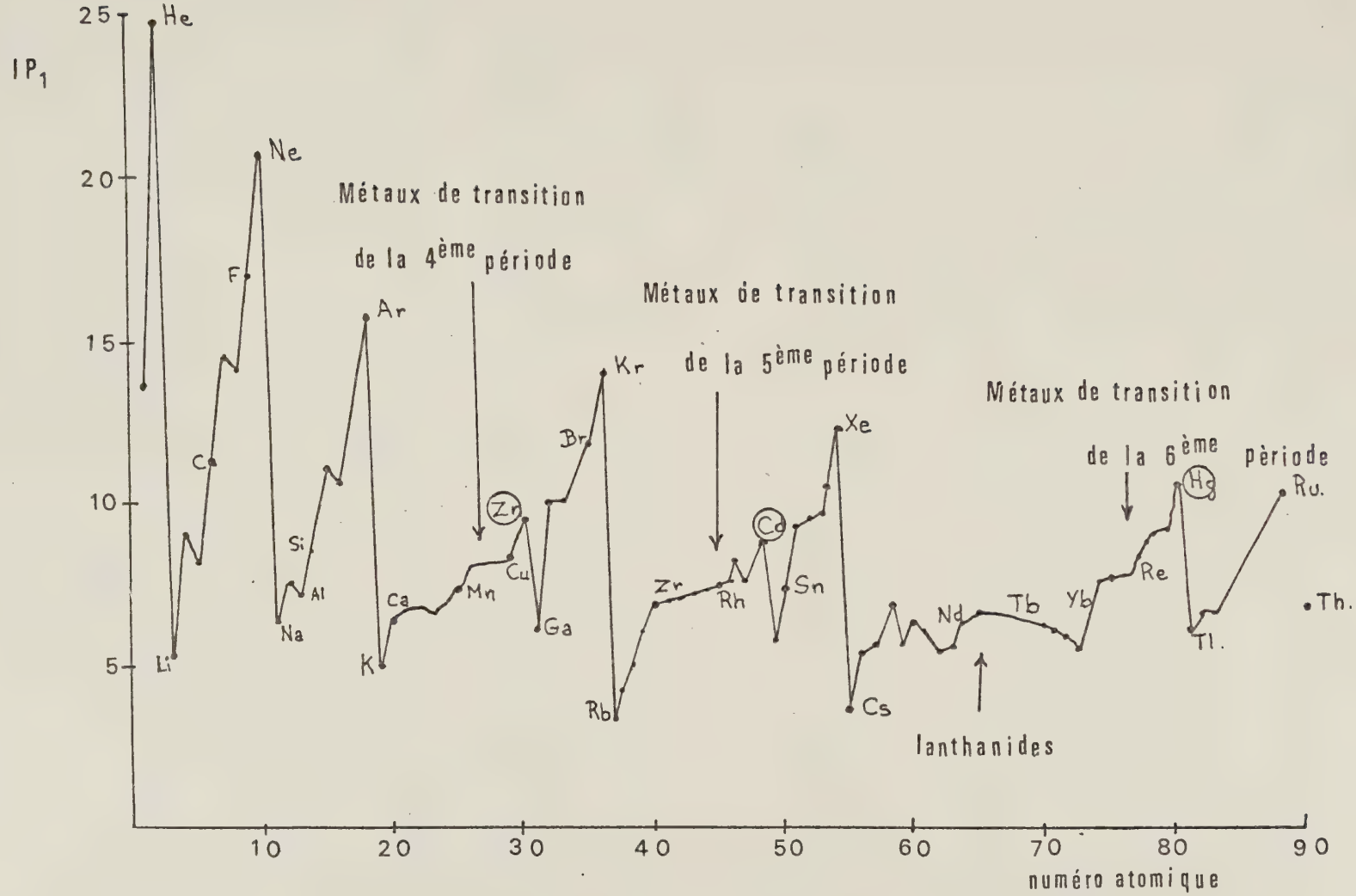


Fig. 25_Variation du potentiel d'ionisation atomique en fonction du numéro atomique.

Lorsqu'il s'agit d'un alliage, la formation préférentielle du chlorure ou du fluorure peut se manifester ; dans le cas de l'alliage de Raney, le chlore se fixe principalement sur le nickel, alors que le fluor se combine exclusivement avec l'aluminium.

REMARQUE.-

Il est extrêmement difficile d'obtenir un métal absolument pur (53),

- soit qu'il y ait une oxydation superficielle ;
- soit qu'il subsiste des traces de vapeur d'eau ;
- soit enfin que des impuretés gazeuses hydrogénées (introduites lors de la préparation de l'élément), demeurent emprisonnées dans les mailles interstitielles.

Il s'ensuit que lors de nos expériences, ces impuretés sont libérées et s'immiscent dans les réactions.

D) - OXYDES.

Ainsi que nous l'avons vu dans le Chapitre IV, leur contact avec le gaz fluochloré donne lieu à une réaction assez fortement exothermique ; cependant, deux cas sont à considérer :

1. Le plus souvent, il y a formation de fluorures et de chlorures métalliques :

$$CF_2Cl_2 + 2\,MeO \rightleftharpoons CO_2 + MeF_2 + MeCl_2$$

2. Lorsque les métaux ont une valence élevée, les halogénures sont relativement instables et la réaction est la suivante

$$CF_2Cl_2 + 2\,Me_2O_3 \rightleftharpoons 2\,MeOCl + 2\,MeOF + CO_2.$$

....

En réalité, dans ce cas, nous avons régulièrement mis en évidence les oxychlorures ; par contre, la formation des oxyfluorures a été très exceptionnellement vérifiée, d'une part en raison des difficultés analytiques de caractérisation, d'autre part en fonction de leur instabilité.

Nous devons remarquer que les travaux antérieurs font surtout état de l'action fluorurante du Fréon 12, l'effet chlorurant n'étant noté que lors des essais sur l'oxyde de tungstène (22). Cela est dû au fait que seules sont considérées les réactions conduites avec un excès de gaz par rapport au composé métallique : ainsi avec l'oxyde de thorium, la formation de tétrafluorure est favorisée en éliminant le chlorure formé, par un courant de difluorodichlorométhane en excès, ce qui est rendu possible grâce au pouvoir énergétique supérieur du fluorure (20).

Nos expériences effectuées sur ce même oxyde, en excès par rapport à la phase gazeuse, donnent lieu à la formation conjointe de chlorure et de fluorure, cette dernière étant prédominante.

Enfin, si nous considérons les énergies de liaison, ou même les chaleurs de formation des chlorures à partir des oxydes, nous remarquons, surtout dans les éléments du groupe B, que la combinaison se produit plus facilement avec l'oxygène qu'avec le chlore ; en pratique, beaucoup de réactions entre oxydes et chlorures seront équilibrées (fig. 26). Cela ne joue pas avec le fluor, l'oxygène étant moins électronégatif (49). Dans le cadre de nos expériences, le réactif est le difluorodichlorométhane : il s'ensuit que la production des chlorures, favorisée par addition d'un élément ayant pour l'oxygène une affinité relativement élevée, s'obtiendra dans ce cas grâce au carbone.

....

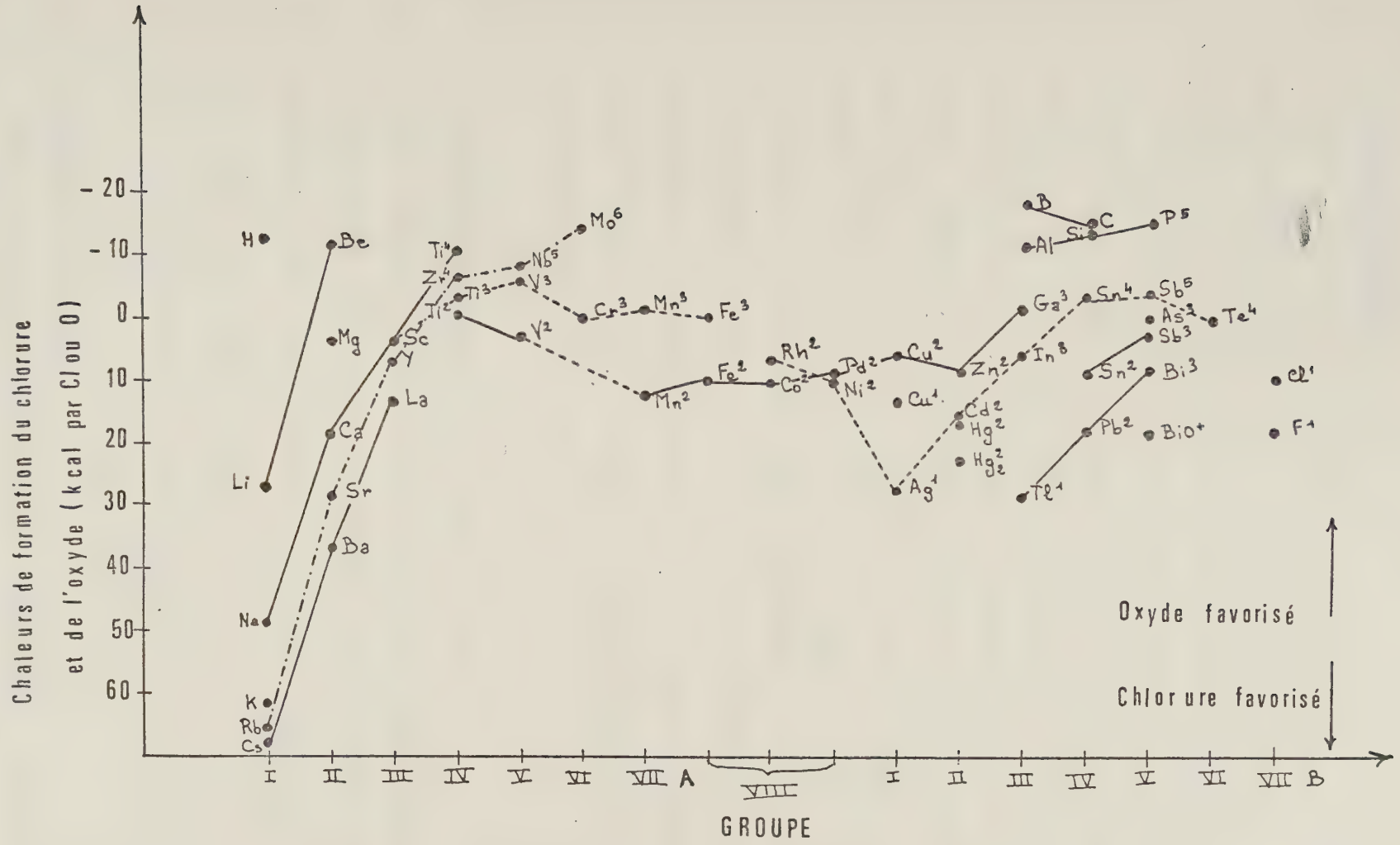


Fig. 26_Différences entre les chaleurs de formation d'oxydes et de chlorures (les états de valence sont indiqués).

II. AUTRES PARAMETRES (Mise en évidence) -

A) GRANULOMETRIE.

Des expériences effectuées avec des copeaux de cuivre, de la grenaille de zinc et des feuilles d'aluminium, nous permettent d'en souligner l'importance : en effet, les réactions ne peuvent s'accomplir entièrement, la surface du métal étant rapidement saturée par les halogénures formés ; dans le cas des essais avec des poudres de ces mêmes éléments, nous obtenons, par contre, la disparition totale du difluoro-dichlorométhane - L'attaque est donc moins complète et, également, moins rapide pour un produit compact que pour une poudre fine ; nous devons tenir compte du fait que la surface totale des particules croît énormément avec l'état de division.

Cependant, si une plus grande réactivité peut être attribuée à un métal finement divisé, il y a, conjointement, une dispersion plus importante d'impuretés gazeuses dans les mailles interstitielles.

B) TRACES RESIDUELLES DE VAPEUR D'EAU.

Nous avons noté leur importance lors des réactions avec les halogénures ; il en est de même avec les oxydes et, dans le cas de l'oxyde de néodyme, le rapport $\frac{m/e\ 85}{m/e\ 44}$ passe

de 27,2 pour Nd_2O_3 anhydre

à 0,097 pour Nd_2O_3 non déshydraté.

C) ETAT D'OXYDATION.

Cet état semble influencer quelque peu la vitesse de la réaction. La production des tétrafluorures d'uranium et de thorium dans l'Industrie, met en évidence le pouvoir fluorurant et réducteur du difluorodichlorométhane ;

....

la transformation en UF_4 peut en effet se réaliser à partir du dioxyde UO_2, du trioxyde UO_3, ou même de l'oxyde salin U_3O_8. Dans le cas de ces deux derniers, l'uranium doit passer de l'état + 6 à l'état + 4, avant de donner naissance au tétrafluorure. CACCIARI et FIZZOTTI (15) notent que dans le cas où le Fréon 12 joue seulement le rôle d'agent fluorurant (UO_2 - ThO_2), la réaction est plus rapide que lorsqu'il y a nécessité de réduction (UO_3, U_3O_8) et, par suite, la température peut être abaissée.

De même dans le cadre de nos expériences, nous avons remarqué que, si la réaction est totale en deux heures avec l'oxyde cuivreux ou même le chlorure cuivreux, elle n'est que partielle avec l'oxyde cuivrique ou le chlorure cuivrique.

D) TENSION DE VAPEUR.

Si celle-ci est importante, la réaction ne se produit plus par action du gaz sur le solide, mais s'effectue en phase gazeuse homogène ; par suite, elle se trouve grandement facilitée.

De même, lorsque les halogénures formés ont une tension de vapeur non négligeable, la réaction parasite avec les silicates peut prendre naissance : ainsi, dans le cas du mercure et du tellure

HgF_2 ayant une tension de vapeur de 364 mm Hg à 333° C et TeF_4 V.P. = 65 mm Hg à 194° C,

il y a formation de SiF_4, contrairement aux essais réalisés avec le plomb, dont les halogénures ont une tension de vapeur nulle.

....

E) TEMPERATURE et AGITATION.

Expérimentalement, de même que l'élévation de la température a pour effet de déplacer les réactions dans le sens de la décomposition totale du Fréon 12, l'existence d'un film protecteur éventuellement formé par les fluorures ou les chlorures, empêche le contact gaz - solide de s'établir, limitant ainsi la réaction. C'est le cas avec l'oxyde d'argent et le mercure.

Parallèlement, des essais sont effectués :

- une première ampoule est chauffée pendant 2 heures à 500° C, dans les conditions habituelles d'expérience et une seconde ampoule, portée à la même température, est soumise de temps à autre à l'agitation.

Dans le premier cas, seule une faible quantité de gaz réagit, alors que dans le second, l'agitation renouvelant la surface de contact gaz - solide, évite la saturation superficielle du mercure et occasionne une réaction totale.

IIème PARTIE

ANALYSE QUANTITATIVE

I. INTRODUCTION -

Parmi les publications consacrées au dosage du difluoro-dichlorométhane, le plus grand nombre fait état de dosages chromatographiques avec différents adsorbants (54), (55), (56), (57), (58), le gaz vecteur étant soit l'hydrogène, soit l'hélium (59). Il faut signaler cependant l'emploi de méthodes photo-électriques (60), ainsi que l'utilisation de la conductivité thermique (61).

Les résultats obtenus lors de nos expériences, nous conduisent à envisager le dosage du Fréon 12 à partir de l'un de ses éléments. La décomposition du gaz est d'ailleurs mise à profit par KIMBALL et TUFTS (62) qui font agir du potassium métallique sur le gaz, pendant deux heures à 550° C. La moitié de la solution résultante est utilisée pour le dosage des chlorures par la méthode de VOLHARD, tandis que l'autre, après distillation, permet le titrage des fluorures par le nitrate de thorium. Cette technique présente cependant l'inconvénient d'exiger un appareillage complexe, car l'action du potassium sur le gaz doit s'effectuer dans une bombe en nickel, et la température de 550° C est supérieure à celle de décomposition du CF_2Cl_2.

....

II. ESSAIS PRELIMINAIRES -

Dans le cadre de nos expériences, l'éventualité d'un dosage du fluor a été immédiatement exclue : il nécessite des enceintes en platine ou nickel, car l'attaque des silicates du verre entraînerait des erreurs par défaut.

Lorsque, à la disparition totale du difluorodichlorométhane, correspond la formation stoechiométrique d'anhydride carbonique - seul constituant de la phase gazeuse - les halogènes se retrouvent alors dans la poudre métallique; il y a possibilité de deux dosages :

a) celui du chlore fixé à l'état de chlorure ;

b) celui du carbone engagé sous forme d'anhydride carbonique.

a) Dans le premier cas, la méthode utilisée est celle de CHARPENTIER-VOLHARD, à savoir : la précipitation des chlorures par le nitrate d'argent dont l'excès est titré par du thiocyanate en présence de perchlorure de fer.

Les différentes expériences faites sur des oxydes de terres rares et sur l'alliage de Raney (nickel - aluminium), ont donné des résultats dont le pourcentage d'erreurs par défaut se situe aux alentours de 20 % ; la formation de chlore libre et, parfois, d'acide chlorhydrique gazeux , échappant au dosage, explique cet échec.

b) Nous nous sommes alors orientée vers le dosage du carbone présent dans la phase gazeuse terminale sous forme d'anhydride carbonique.

Avant d'envisager une méthode précise, des expériences préliminaires ont été effectuées en tubes scellés ; une faible marge d'erreur est alors tolérée, la légère surchauffe

....

occasionnée lors du scellement de l'ampoule pouvant faire varier le volume du gaz réellement inclus dans l'enceinte. Le mode opératoire est simple : une ampoule munie d'une pointe très effilée et contenant l'oxyde métallique en excès et le gaz polyhalogéné, est chauffée à 500° C pendant deux heures.

Son ouverture se fait selon la méthode décrite précédemment p. 17 (fig. 2) et les gaz sont recueillis en totalité à l'aide d'une trompe de Sprengel ; leur volume est mesuré sur la cuve à mercure après avoir vérifié que l'anhydride carbonique en est le constituant exclusif. Le volume de l'ampoule est évalué par différence de poids avant et après remplissage d'eau et la quantité d'anhydride carbonique recueillie est déterminée par rapport à la théorie.

Les essais les plus satisfaisants ont été obtenus avec les oxydes de gadolinium, d'erbium et de samarium; ils conduisent aux résultats suivants :

Oxyde	CO_2		Erreur %
	calculé	trouvé	
Gd_2O_3	34,15	33,51	- 1,87
Er_2O_3	34,66	32,92	- 5,02
Sm_2O_3	35,2	33,15	- 5,88

Nous remarquons que la quantité de CO_2 trouvée est toujours inférieure à la théorie : cela est dû à la dilatation du gaz aux extrémités de l'ampoule lors du scellement ; toutefois, il apparaît nettement qu'un dosage quantitatif du carbone sous forme d'anhydride carbonique peut être envisagé.

....

III. DOSAGE -

A) APPAREIL INITIAL.

Notre choix s'est porté sur un dosage gravimétrique par absorption du gaz carbonique sur la potasse.

Nous avons alors effectué un premier montage (fig. 27). Le débit d'un courant d'air comprimé est réglé par une pince agissant sur un tuyau de caoutchouc prolongé d'un tube contenant de l'acide sulfurique qui joue le rôle de déshydratant. L'élimination du gaz carbonique présent dans l'air à raison de 3 p. 1.000 environ, s'opère par fixation sur la potasse. Le passage se fait ensuite dans une ampoule de volume connu et renfermant le difluorodichlorométhane ; celui-ci est alors entraîné dans un tube contenant l'oxyde métallique déjà porté à une température proche de 500° C. La réaction gaz - solide s'effectue rapidement ; le chlore et le fluor libérés restent fixés sur le solide, tandis que le carbone engagé sous forme d'anhydride carbonique, va s'absorber sur des pastilles de potasse disposées dans un tube en U ; la pesée de ce dernier nous fait connaître la masse de gaz absorbé et nous permet d'en déduire la quantité de "Fréon" 12 introduite dans l'ampoule.

B) ETUDE DES DIFFERENTS SUPPORTS.

Afin d'augmenter de façon notable la surface de contact, nous avons envisagé la fixation de la poudre métallique sur différents supports :

Les oxydes utilisés avec succès étant insolubles dans l'eau, la fixation sur le support doit être effectuée sous forme soluble tel le nitrate, transformé ensuite en oxyde.
Notre choix s'est porté sur le nitrate de thorium qui donne naissance à l'oxyde dès 500° C.

....

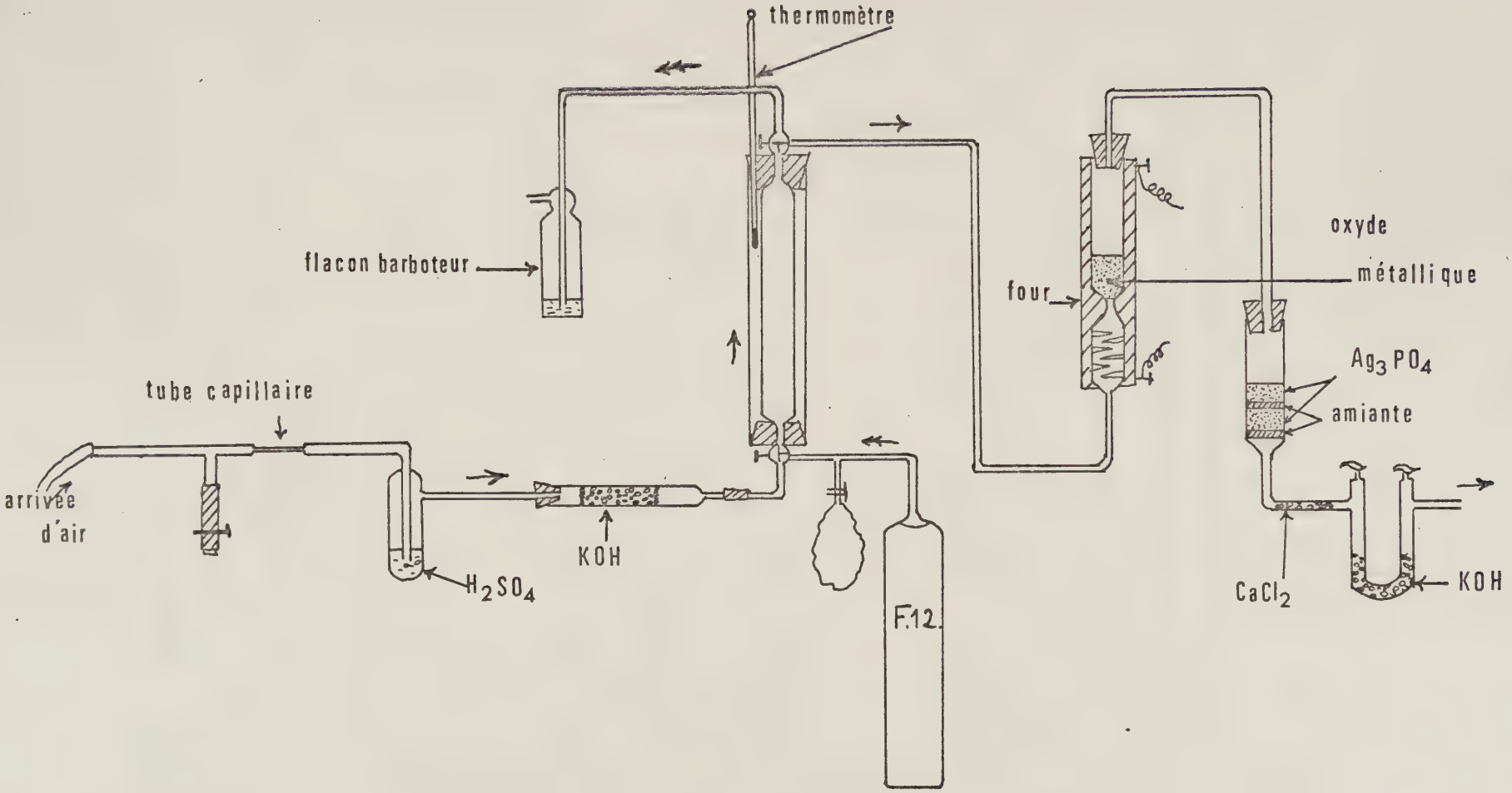


Figure 27 : Appareil initial.

Pour cela, un support, tel l'alumine, est imprégné d'une solution saturée de nitrate de thorium ; après dessiccation à l'étuve, l'ensemble est porté à une température proche de 600° C, ce qui a pour effet de provoquer la décomposition du nitrate en oxyde - transformation qui se manifeste par l'apparition de vapeurs brunes de NO_2, selon la réaction

$$Th\,(NO_3)_4 \xrightarrow{500°\,C} ThO_2 + 4\,NO_2 + O_2.$$

Différents supports ont été essayés, à savoir : l'alumine, l'amiante, la pierre ponce lavée et purifiée à 600° C, le charbon, le silicagel et, enfin, le cellosorb.

En plus de l'augmentation de la surface de contact gaz - solide, cette façon de procéder aboutissait à une forme de division très fine de l'oxyde, conditions optimales à une bonne réalisation de la réaction.

Cependant,

- dans certains cas, une rétention de la phase gazeuse s'est produite avec des supports poreux tels l'alumine, dont l'adsorption sélective est surtout marquée pour l'anhydride carbonique ;
- d'autres fois, il y eut formation de réactions secondaires dues à la température élevée de l'expérience : c'est ainsi que le cellosorb dégagea de lourdes vapeurs violettes.

De ce fait, la fixation de la poudre sur un support a finalement été abandonnée ; l'augmentation de la surface de contact est alors obtenue en faisant passer le gaz à travers une colonne garnie de billes de verre, et contenant l'oxyde dans les interstices.

....

C) ELIMINATION DES COMPOSES GAZEUX INDESIRABLES.

Les expériences nous montrèrent très vite la nécessité d'éliminer les composés gazeux autres que l'anhydride carbonique qui, en raison de leur propre réactivité sur la potasse et bien que formés en très faible quantité, apportaient quelque erreur au dosage.

Pensant qu'il s'agissait de dérivés chlorés, nous avons effectué des essais de caractérisation :

En amont du tube en U contenant la potasse, des cristaux d'iode sont introduits, ainsi que deux papiers réactifs :

- l'un au rouge-congo pour HCl ;
- l'autre imbibé de réactif de Villiers pour Cl_2.

Déshydratés immédiatement par le courant chaud du gaz, ces papiers n'ont donné lieu à aucune réaction ; par contre, avec les cristaux d'iode, nous avons observé la formation d'une substance huileuse rouge caractéristique de Cl I, accompagnée d'aiguilles jaune-citron virant au rouge-brun, attribuées à Cl_3I.

Après cette mise en évidence, nous avons alors procédé à des essais de fixation de ces composés chlorés gazeux.

Dans ce but, le passage du gaz issu de la réaction est effectué sur des copeaux d'argent chauffés, mais la formation de AgCl, trop faible, produit une absorption incomplète.

L'oxyde jaune de mercure HgO, bon absorbant du chlore, n'a pas donné de résultats plus concluants. En effet, le chlore se trouve bien fixé sous forme de chlorure mercurique mais, conjointement, il y a formation d'hémi-oxyde de chlore ou anhydride hypochloreux.(66).

$$2\ Cl_2 + HgO \longrightarrow Cl_2O + Hg\ Cl_2.$$

....

Cet oxyde de chlore Cl_2O peut être retenu par le chlorure de calcium en formant de l'hypochlorite, mais la fixation des composés chlorés n'est pas totale puisque nous avons des erreurs par excès.

La saturation de l'oxyde par la vapeur d'eau est envisagée dans le but de transformer le chlore libre en acide chlorhydrique plus facile à fixer, mais cette solution est rejetée car elle présente l'inconvénient de former de l'acide silicifluorhydrique avec les composés fluorés (63).

La fixation du chlore par un piège à mercure a finalement été retenue, ainsi que celle de l'acide chlorhydrique par le phosphate d'argent (65).

De même, à la potasse qui, au contact de l'anhydride carbonique, forme une masse compacte susceptible d'obstruer le passage, nous substituons l'amiante sodée ou " ascarite ". La préparation se fait par dissolution de 3 kg d'hydroxyde de sodium dans un litre d'eau dégazée, le tout étant absorbé par l'amiante.- Celle-ci, ainsi traitée, fixe jusqu'à 20 % de son poids en CO_2 , et sa coloration vire du brun-gris au blanc.

D) MODE OPERATOIRE DEFINITIF.

Pour nos expériences, nous avons finalement adopté l'appareil suivant (fig. 28) :

Une ampoule de volume connu, munie à ses extrémités de robinets à trois voies, est immergée dans un réservoir d'eau ; elle est emplie de difluorodichlorométhane, et sa température est relevée.

Un courant d'azote ou d'air débarrassé de CO_2 , dont le débit est réglé par un robinet à pointeau, est envoyé dans le circuit ; il entraîne le gaz polyhalogéné le long d'une

....

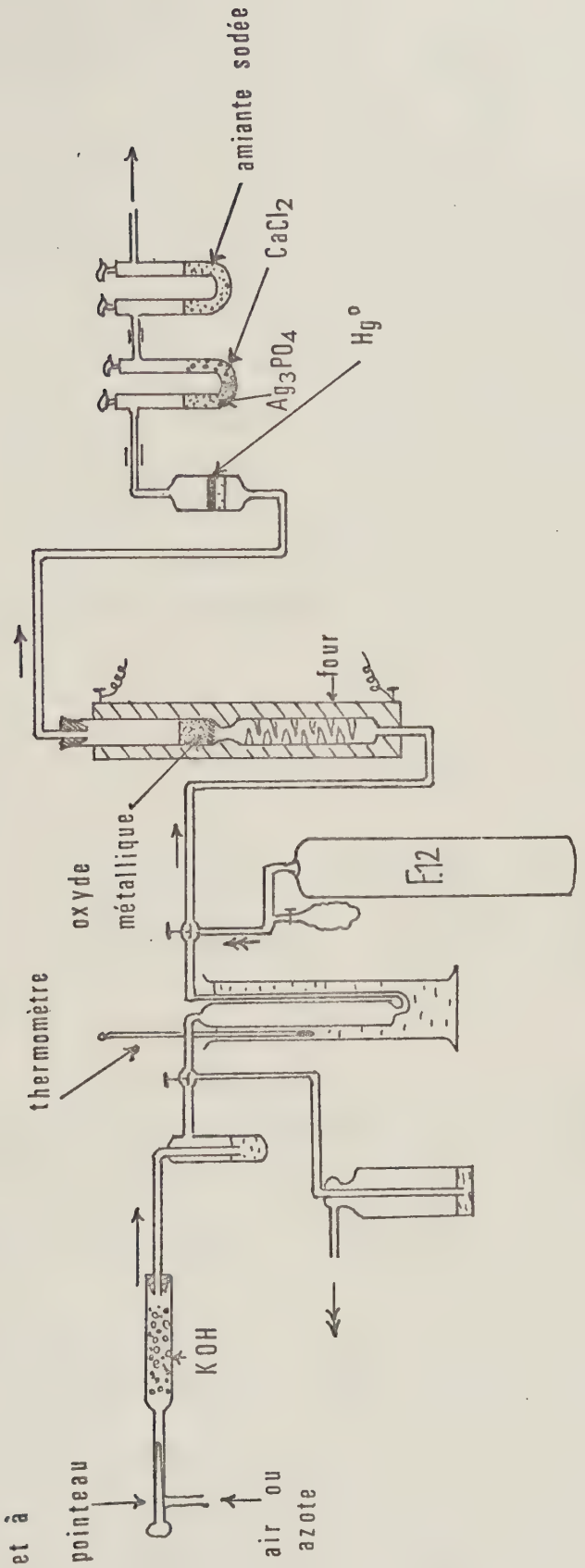


Figure 28_ Appareil définitif_

colonne de Vigreux, surmontée de l'oxyde métallique, l'ensemble étant porté à 500° C. La colonne, assez longue, permet au gaz d'atteindre cette température, ce qui facilite la réaction avec l'oxyde. La phase gazeuse issue de ce contact solide - gaz, est ensuite poussée jusqu'à un filtre poreux surmonté de mercure métallique qui fixe le chlore et les oxydes de chlore éventuellement présents. Puis le passage s'effectue sur du phosphate d'argent qui retient l'acide chlorhydrique sous forme de chlorure d'argent et sur du chlorure de calcium jouant le rôle de déshydratant. L'appareillage se termine par un tube en U taré contenant l'amiante sodée qui absorbe l'anhydride carbonique.

IV. RESULTATS -

Le volume des ampoules est déterminé par la masse de l'eau qu'elles peuvent contenir. La formule appliquée est la suivante :

$$m = v\, d_t$$

m = masse du liquide exprimée en grammes ;

v = volume réel de l'ampoule en millilitres ;

d_t = densité de l'eau à la température de la pesée.

La masse d'un millilitre d'eau à 4° C est prise comme unité, et les valeurs données sont numériquement égales à la densité absolue en grammes par ml.

Ainsi, pour une masse de 54,750 g d'eau, à 24° C, la densité de l'eau à cette température étant de 0,99732, le volume réel de l'ampoule est :

$$\frac{54,750}{0,99732} = 54,89 \text{ ml.}$$

....

- D'autre part, sachant que, pour l'amiante sodée, une variation de masse de 1 mg correspond à 0,5058 ml d'anhydride carbonique (64), on transpose en ml la quantité de CO_2 trouvée, et on compare avec le volume théorique de ce gaz ; celui-ci est calculé en fonction de la pression et de la température ambiantes. Bien que CO_2 soit un gaz réel, on peut appliquer la formule simplifiée :

$$PV = PoVo \ (1 + \alpha t).$$

Celle-ci n'est qu'approximative de l'équation de VAN DER WAALS et il faut, à l'occasion, utiliser une valeur numérique des α, différente de celle des gaz parfaits, et spécifique de CO_2, à savoir :

$$\alpha = 0,00373$$

$$\text{(pour les gaz parfaits, } \alpha = \frac{1}{273} = 0,00367).$$

$$\text{d'où } Vo = \frac{PV}{Po\ (1 + \alpha t)}$$

et pour une température de 24° C et une pression de 773 mm de Hg, nous aurons :

$$Vo = \frac{773 \times 54,89}{760\ \left[1 + (0,00373 \times 24)\right]} = 51,23 \text{ ml de } CO_2 \text{ introduit.}$$

Au cours de nos expériences, l'entraînement du difluoro-dichlorométhane s'est tout d'abord effectué à l'aide d'un courant d'azote.

Les résultats obtenus avec l'oxyde d'erbium donnent des erreurs de l'ordre de 1 à 2 %.

Par contre, avec l'oxyde de gadolinium, les erreurs sont inférieures à 1 % à condition toutefois de ne pas dépasser la température de 525° C ; en effet, au delà, des réactions parasites gênent le déroulement de l'opération.

....

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau XXV.

Température °C	CO_2 : quantité théorique en ml	CO_2 : quantité trouvée en ml	Pourcentage d'erreurs
525	73,174	72,33	- 1,09
525	73,174	73,09	- 0,11
525	73,174	73,34	+ 0,36
500	73,425	72,835	- 0,78
500	72,923	72,835	+ 0,12
495	72,923	73,09	+ 0,22
490	72,923	72,33	- 0,64
490	51,484	51,79	+ 0,58
480	51,06	51,38	+ 0,6
480	51,25	51,085	- 0,32
480	30,126	30,35	+ 0,69
480	30,075	30,29	+ 0,71

TABLEAU XXV

Résultats obtenus dans le dosage du $CF_2 Cl_2$ par l'oxyde de gadolinium.

Ce dosage avec entraînement du gaz par l'azote, s'est donc révélé très satisfaisant, puisqu'en maintenant la température aux alentours de 500° C et avec un débit régulier, le pourcentage d'erreurs est inférieur à 1 %.

L'avantage de cette manipulation est que celle-ci n'exige pas un appareillage onéreux ni complexe, et qu'elle peut être effectuée rapidement.- L'intérêt étant de pouvoir doser le

....

"Fréon" 12 dans l'atmosphère, nous avons entraîné ce gaz, non plus avec l'azote, mais à l'aide d'un courant d'air comprimé, débarrassé de l'anhydride carbonique par passage préalable sur potasse.

Les résultats sont moins précis, et nous obtenons une augmentation de poids de 4 % supérieure à la théorie (+ 4,04 %, + 3,3 %, + 3,14 %).

Cet excès semble s'expliquer par la présence de l'oxygène ; l'oxyde de gadolinium contient une impureté, qui, par chauffage sous un courant d'air, se trouve libérée sous forme de composé oxygéné pouvant s'absorber sur l'ascarite. L'augmentation de la température accentue cette erreur par excès ; du reste, l'oxyde de gadolinium chauffé seul à 520° C sous un courant d'air pendant trois heures, provoque un léger dépôt sur l'amiante sodée.

Les essais effectués avec la poudre ainsi traitée par chauffage préalable sous courant d'air, sont entachés d'une erreur relative comprise entre 1 et 2 %.

CONCLUSION -

Cette méthode peut donc être appliquée à un dosage du "Fréon" 12 dans l'atmosphère, avec une précision suffisante.

Deux conditions simples sont à observer :

a) Avant de faire réagir le gaz sur l'oxyde, veiller à débarrasser le prélèvement de l'anhydride carbonique et de l'oxygène, par passage sur la potasse (CO_2) et sur une solution de pyrogallol (O_2) ;

b) Employer un oxyde de gadolinium d'une grande pureté pour éviter les interférences possibles.

....

Remarquons que le dosage terminal du CO_2 pourrait s'effectuer à l'aide de méthodes plus sensibles, telles que la méthode photocolorimétrique, par barbotage du gaz dans la soude en présence de phénolphtaléine.

CONCLUSION GENERALE

Le but que nous nous étions fixé en abordant ce travail, était l'étude du comportement chimique du difluorodichlorométhane à l'égard de divers composés minéraux. Au cours de nos expériences, effectuées le plus souvent à 500° C, nous avons pu constater, bien que la température de décomposition de ce gaz n'ait pas été atteinte, que la réactivité n'est jamais nulle.

- Elle est faible, d'une part vis-à-vis des fluorures métalliques très énergétiques et, d'autre part, vis-à-vis des éléments à l'état non divisé, tels que le cuivre en copeaux, le zinc en grenailles ou l'aluminium en fil, par suite du très peu de surface offerte dans ces conditions.
- Elle est plus accentuée à l'égard des oxydes des éléments des Groupes B et de ceux des métaux de transition de la quatrième période qui appartiennent aux Groupes VII A et VIII (MnO_2, Mn_3O_4, CO_3O_4, NiO).

....

Nous avons d'ailleurs remarqué l'augmentation de la réactivité dans chaque groupe, parallèlement au poids moléculaire de l'élément. C'est ainsi, par exemple, que la vitesse de réaction est plus forte dans les essais effectués, selon l'ordre croissant suivant : As_2O_3, Sb_2O_3, Bi_2O_3.

- Enfin, la réactivité est totale avec les éléments eux-mêmes, dont l'énergie de liaison est en générale peu élevée ; elle est également totale avec les oxydes des métaux des Groupes A, caractérisés par une très faible électronégativité (67).

Par suite, il nous a paru nécessaire de définir certains paramètres matériels, physiques d'une part, physico-chimiques d'autre part, susceptibles de justifier cette différence de comportement.

. Parmi les premiers, nous devons souligner l'importance

- de la granulométrie ;
- de la température de l'essai ;
- des tensions de vapeur des éléments et de leurs composés ;
- de la présence fortuite de traces d'eau ou d'impuretés gazeuses,

et même,

- de la formation d'un film protecteur d'halogénures qui limite la réaction, mais dont l'effet peut être annulé par agitation.

. Parmi les paramètres physico-chimiques, citons :

- l'énergie de liaison des atomes participant aux diverses réactions ;

....

- le potentiel d'ionisation ;
- l'affinité électronique, plus importante pour le chlore que pour le fluor,

et - l'enthalpie libre des réactions, dans la mesure où il demeure légitime d'en extrapoler les valeurs à la température des expériences.

De plus, nous pouvons souligner que le difluorodichlorométhane, considéré comme sensiblement inerte dans les conditions de température de la vie courante est, en réalité, susceptible de réagir avec une vitesse non négligeable sur l'oxyde de thorium, dès 60° C.

L'expérience acquise lors de cette étude a permis, tout en se limitant à mettre en oeuvre le matériel usuel des laboratoires de Chimie, d'envisager une application analytique, à savoir : le dosage du " Fréon " 12 dans l'atmosphère par réaction avec l'oxyde de gadolinium.

Finalement, nous constatons que tous ces essais statiques peuvent constituer une base expérimentale à des études cinétiques. De plus, la solution analytique proposée pourrait faire l'objet d'une recherche complémentaire, en raison de l'importance croissante du difluorodichlorométhane dans l'Industrie et en Pharmacie.

---------- oOo ----------

B I B L I O G R A P H I E

1 - MOISSAN (H.) - Le fluor et ses composés. Ed. Steinheil - Paris, 1900.

2 - MIDGLEY (T.) et HENNE (A.L.) - Ind. Eng. Chem., 1930, 22, 542.

3 - WEBB (K.R.) - Chemistry and Industry, 1946, 306, Aug. 17.

4 - BRYCE (H.G.) - Fluorine Chemistry. Ed. Simons, 1964, 5, 317-325.

5 - HODGE (N.) - Advances in Fluorine Chemistry, 1961, 3.

6 - BEDUNEAU (H.) - Rev. des produits chimiques, 1968, 1373, 343-351.

7 - BUFFINGTON (R.M.) et GILKEY (W.K.) - Ind. Engng. Chem., 1931, 23, 254-256.

8 - Mc HARNESS (R.C.), EISEMAN (B.J.) et MARTIN (J.J.) - Refrig. Engr., 1955, 63, n° 9, 31.

9 - RUFF (V.O.) et KERN (R.) - Z. anorg. Chem., 1931, 201, 5-15.

10 - HENNE (A.L.) - This journal, 1938, 60, 2275-2276.

11 - HARTMANN (I.) - Ind. Engng. Chem., 1948, 40, 752-758.

12 - GLOGSTON (C.C.) - Underwriters'lab. bull. Research, 1945, 34, 5-15.

13 - SPAUSCHUS (H.O.) et DODERER (G.C.) - J. Amer. Soc. Heating Refrig. and Air. Cond. Eng., 1961, 3, 65.

14 - ROBERTS (R.W.) - Nature, 1962, 195, 1094.

15 - CACCIARI (A), de LEONE (R.), FIZZOTTI (C.) et CABAGLIO (M.) Energ. Nucl. Fr., 1957, 1, 11-16.

16 - EVERS (E.C.), REYNOLDS (M.B.) - U.S. Avril 1954, 2, 674.

17 - NEUMANN (L.), PODESVA (S.), NAVRATIL (J.) - Collection Czech. Chem. Commun., 1962, 27, 477-482.

....

18 - BOOTH (H.S.), KRASNY ERGEN (W.) et HEATH (R.E.) - J. Am. Chem. Soc., 1946, 68, 1969 - 1970.

19 - KOBAYASHI (I.) - Rikagaku Kenkyusho Hokoku, 1958, 34, 129-133.

20 - CACCIARI (A.), de LEONE (R.), FIZZOTTI (C.) et CABAGLIO (M.), Energia Nucleare (Milan), 1956, 3, 462.

21 - HODGE (N.) - Advances in Fluorine Chemistry, 1961, 2, 152.

22 - WEBB (A.D.) et YOUNG (H.A.) - J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 3356.

23 - PAUSEWANG (G.) et RUDORFF (W.) - Z. anorg. allg. Chem. Dtsch., 1969, 369, 1, 89, 104.

24 - HAMILTON (J.M. Jr.) - Advances in Fluorine Chemistry, 1961, 3, 129.

25 - NORTON (F.J.) - Refrig and air cond., 1957, sept.

26 - FEIGL (F.) - Spot tests in inorg. Anal. Ed. Elsevier, 1958, 269.

27 - GUERIN (H.) - Traité de manipulation et d'analyse des gaz, Ed. Masson.

28 - CAILLAT (R.) - Ann. Chim. Phys., 1945, 20, (11), 367-420.

29 - LEBEAU (P.) et BEDEL (C.) - C.R. Acad. Sci. 1924, 179, 108.

30 - LEBEAU (P.) et DAMIENS (A.) - Ann. Chim., 1917, 8, 221.

31 - SUCHIER (A.) - Z. Anal. Chem., 1929, 79, 183.

32 - BEYNON (J.H.) - Mass spectrometry and its applications to organic chemistry. Ed. Elsevier, 1960.

33 - KISER (R.W.) - Introduction to mass spectrometry and its applications (Prentica Hall Englewood Cliffs N.J.), 1965.

34 - BIEMANN (K.) - Mass spectrometry organic chemical applications Ed. Mc Graw. Hill. New York, 1962.

35 - BEYNON (J.H.) et WILLIAMS (A.E.) - Mass and Abundance Tables for use in mass spectrometry. Ed. Elsevier, 1963.

36 - LE MOAN (G.), VALDENER (G.) et CHAIGNEAU (M.) - Chim. et Ind., 1966, 95, 2, 162-183.

37 - GRAY (H.B.) - Les électrons et la liaison chimique. Ediscience 1969. Tableau 8. 2.

38 - PHILLIPS (C. S. G.), WILLIAMS (R. J. P.) - Chimie Minérale, 1971, 1, 125-135.

39 - CHAIGNEAU (M.) - C. R. Acad. Sc. Paris, 1968, 266, 1053-1055.

....

40 - WEAST (R.C.) et SELBY (S.M.) - Handbook of Chemistry and Physics, 1966, 47, D.33 - D.51.

41 - PHILLIPS (C.S.G.) et WILLIAMS (R.J.P.) - Chimie Minérale, 1971, 1, 140, fig. 02. 16.

42 - BERRY (R.S.) et REIMANN (C.W.) - J. Chem. Physics, 1963, 38, 1540.

43 - PAULING (L.) - The Chemical Bond., Ed. Cornell University Press., 1967, Table 3.3.

44 - COTTRELL (T.L.) - The Strengths of Chemical Bonds. Ed. Butterworths scientific publications, 1954, 272-288.

45 - HODGE (N.) Advances in Fluorine Chemistry, 1961, 2, 68-74.

46 - BARTHES (D.), CHAIGNEAU (M.) et MALANGEAU (P.) - C. R. Acad. Sc. Paris, 1968, 266, 1780-1783.

47 - PAUL (R.) et HILLY (G.) Bull. Soc. Chim. France, 1936, 3, 2330-2333.

48 - CHAIGNEAU (M.) et BARTHES (D.) - C.R. Acad. Sc. Paris - 1970, 270, 624-626.

49 - PHILLIPS (C.S.G.) et WILLIAMS (R.J.P.) - Chimie Minérale, 1971, 1, 190-197, fig. 03. 16.

50 - FLAHAUT (J.) - Les éléments des terres rares. Ed. Masson, 1969, 115-125.

51 - BARTHES (D.) et CHAIGNEAU (M.) - C. R. Acad. Sc. Paris, 1969, 269, 324-326.

52 - GRAY (H.B.) - Les électrons et la liaison chimique - Ediscience 1969, 39-45.

53 - SOUCHAY (P.) - Thermodynamique chimique. Ed. Masson, 1964, 351-371.

54 - ROOT (M.J.) et MAURY (M.J.) - Soap. New York, 1957, 33 (3), 75-78.

55 - FAGARASH (M.B.) et SHEVCHUK (V.U.) - Zavodsk. Lab. 1966, 32, (8), 930.

56 - MARTIN (V.G.), ANTIPOVA (S.A.) et KOZLOVA (V.S.) - Ukranikhim Zh., 1966, 32, (4), 391-392.

57 - PEHOVA (M.P.), ALEKSEEVA (D.D.) et ME SHCHERYAKOVA (A.N.) Zh. Anal. Khim., 1968, 23, (7), 1101, 1103.

58 - MARKS (A.) - Parfum. Cosmet. Savon, 1968, 11, 475-482.

59 - DOLGINA (A.I.) et SHIRJAEV (B.V.) - Gaz. Kromatog. Akad. Nank. S.S.S.R. - Tr. Vtoroivses. Konf. Moskow, 1962, 283-290.

....

60 - AGRANOV (Kh. I.) et REINAN (L.V.) - Kholodil'naja. Tekhn, 1965, 42, (2), 20-23.

61 - AFFENS (W.A.), HAENNI (E.O.) et FULTON (R.A.)., Anal. Chem. 1959, 31, (9), 1565-1568.

62 - KIMBALL (R.H.) et TUFTS (L.E.) - Anal. Chem. 1947, 19, 150-153.

63 - VIALATTE (J.) - Bull. Sté Chim. de France, 1971, 1, 347-348.

64 - GUERIN (H.) - Traité de Manipulation et d'analyse des gaz. Ed. Masson, 1952, 448-454.

65 - CHAIGNEAU (M.) et SANTARROMANA (M.) - Mikrochimica Acta, 1965, 5-6, 976-987.

66 - PASCAL (P.) - Nouveau traité de Chimie minérale, 1960, 16, 236.

67 - PAULING (L.) The Chemical Bond., Ed. Cornell University Press., 1967, 63-68.

---------- oOo ----------

LISTE ALPHABETIQUE DES AUTEURS

AFFENS W.A. (61)

AGRANOV Kh. I. (60)

ALEKSEEVA D.D. (57)

ANTIPOVA S.A. (56)

BARTHES D. (46), (48), (51)

BEDEL C. (29)

BEDUNEAU H. (6)

BERRY R.S. (42)

BEYNON J.H. (32), (35)

BIEMAN K. (34)

BOOTH H.S. (18)

BRYCE H.G. (4)

BUFFINGTON R.M. (7)

CABAGLIO M. (15), (20)

CACCIARI A. (15), (20)

CAILLAT R. (28)

CHAIGNEAU M. (36), (39), (46), (48), (51), (65)

COTTRELL T.L. (44)

DAMIENS A. (30)

DODERER G.C. (13)

DOLGINA A.I. (59)

EISEMAN B.J. (8)

EVERS E.C. (16)

FAGARASH M.B. (55)

....

FEIGL F. (26)

FIZZOTTI C. (15), (20).

FLAHAUT J. (50)

FULTON R.A. (61)

GILKEY W.K. (7)

GLOGSTON C.C. (12)

GRAY H.B. (37), (52).

GUERIN H. (27), (64).

HAENNI E.O. (61)

HAMILTON J.M. Jr. (24)

HARTMANN I. (11)

HEATH R.E. (18)

HENNE A.L. (2), (10).

HODGE N. (5), (21), (45).

KERN R. (9)

KIMBALL R.H. (62)

KISER R.W. (33)

KOBAYASHI I. (19)

KOZLOVA V.S. (56)

KRASNY-ERGEN W. (18)

LEBEAU P. (29),(30)

LE MOAN G. (36)

de LEONE R. (15), (20)

MAC. HARNESS R.C. (8)

MALANGEAU P. (46)

MARKS A (58)

MARTIN J.J. (8)

MARTIN V.G. (56)

MAURY M.J. (54)

....

MESHCHERYAKOVA A.N. (57)
MIDGLEY T. (2)
MOISSAN H. (1)
NAVRATIL J. (17)
NEUMANN L. (17)
NORTON F.J. (25)
PAULING L. (43), (67)
PAUSEWANG G. (23)
PEHOVA M.P. (57)
PHILLIPS C.S.G. (38), (41), (49).
PODESVA S. (17)
REIMANN C.W. (42)
REINAN L.V. (60)
REYNOLDS M.B. (16)
ROBERTS R.W. (14)
ROOT M.J. (54)
RUDORFF W. (23)
RUFF V.O. (9)
SANTARROMANA M. (65)
SELBY S.M. (40)
SHEVCHUK V.U. (55)
SHIRJAEV B.V. (59)
SOUCHAY P. (53)
SPAUSCHUS H.O. (13)
SUCHIER A. (31)
TUFTS L.E. (62)
VALDENER G. (36)
VIALATTE J. (63)

....

WEAST R.C. (40)

WEBB A.D. (22)

WEBB K.R. (3)

WILLIAMS A. E. (35)

WILLIAMS R.J.P. (38), (41), (49).

YOUNG H.A. (22).

TABLE DES MATIERES

Pages :

INTRODUCTION 1

Ière PARTIE - ETUDE QUALITATIVE.

CHAPITRE I -

METHODE DYNAMIQUE 8

CHAPITRE II -

METHODE STATIQUE 12

I. Description de l'appareillage . 12

II. Rapport solide - gaz 14

III. Conditions d'expérimentation . 14

IV. Ouverture des ampoules 15

CHAPITRE III -

METHODES ANALYTIQUES 19

I. Examen de la phase solide . . . 19

A) Dérivés carbonés 19

B) Dérivés du Fluor 20

C) Dérivés du Chlore 22

....

Pages :

II. Examen de la phase gazeuse 24

A) Analyse sur la cuve à mercure . . 24

B) Analyse par spectrométrie de masse 27

C) Analyse par chromatographie en phase gazeuse 40

CHAPITRE IV -

CONDITIONS OPERATOIRES ET PREVISION DES RESULTATS 42

I. Conditions opératoires 42

II. Prévision des résultats 50

CHAPITRE V -

EXPOSE DES RESULTATS 56

I. Action du difluorodichlorométhane sur quelques halogénures métalliques . . 56

A) Fluorures 56

B) Chlorures 57

II. Action sur les hydrures métalliques . 59

III. Action sur des métaux et "métalloïdes". 61

A) Magnésium et Calcium 62

B) Tantale et Niobium 65

C) Zinc et Cadmium 69

IV. Etudes comparatives de l'action du gaz sur quelques métaux et leurs alliages 84

A) Fer, Silicium et un alliage de Ferrosilicium 84

B) Nickel, Aluminium et alliage de Raney 91

....

Pages :

V. Action sur les oxydes 99

Groupe I B 99

Groupe II B 102

Groupe III B 106

Groupe IV B 107

Groupe V B 110

Groupe VI B 111

Groupes VIII et VII A 113

Groupe VI A 116

Groupe V A 121

Groupe IV A 126

Groupe III A 130

CHAPITRE VI -

DISCUSSION DES RESULTATS 137

I. Variation en fonction de la nature du composé minéral 137

II. Autres paramètres 146

IIème PARTIE - ANALYSE QUANTITATIVE.

I. INTRODUCTION 149

II. ESSAIS PRELIMINAIRES 150

III. DOSAGE 152

IV. RESULTATS 158

....

Pages :

CONCLUSION GENERALE 163

BIBLIOGRAPHIE 166

INDEX ALPHABETIQUE DES AUTEURS 170

---------- oOo ----------